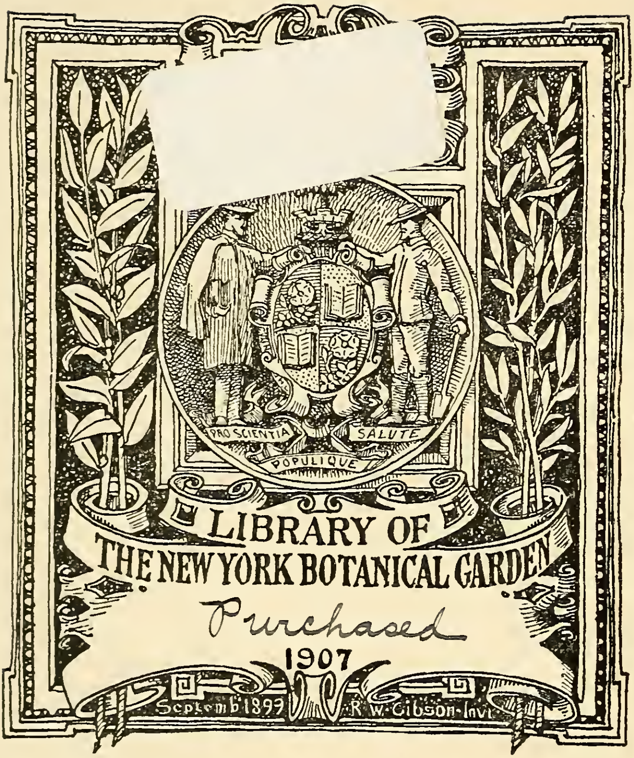

PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Purchased
1907
Septemb 1899
R. W. Gibson Invt

CHEMIE
DER
HÖHEREN PILZE

EINE MONOGRAPHIE

VON

DR. JULIUS ZELLNER
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER STAATSGEWERBESCHULE
IN BIELITZ

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1907

CHEMIE

DER

HÖHEREN PILZE

EINE MONOGRAPHIE

VON

Dr. JULIUS ZELLNER
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER STAATSGEWERBESCHULE
IN BIELITZ

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1907

Vorwort.

In der vorliegenden Schrift habe ich den Versuch gemacht, die Resultate übersichtlich darzustellen, welche die chemische Forschung bei der Untersuchung der höheren Pilze bisher gewonnen hat. Was den Begriff »höhere Pilze« anbetrifft, wie ich ihn in der Einleitung genauer darlege, so weiß ich wohl, daß sich manches Bedenken dagegen erheben läßt. Da aber schließlich alle Einteilungen in der Wissenschaft mehr oder weniger Notbehelfe sind, so hoffe ich, daß man die mehr auf praktische Bedürfnisse als auf wissenschaftliche Gründe gestützte Umgrenzung jenes Begriffes wenigstens als ein vorläufiges Auskunftsmittel gelten lassen wird.

Ich war bestrebt, das vorliegende literarische Material bei möglichster Kürze doch soweit als tunlich erschöpfend wiederzugeben. Vollständigkeit in der Anführung einschlägiger Arbeiten habe ich angestrebt, aber wohl kaum erreicht, wie es bei dem gegenwärtigen Umfang der wissenschaftlichen Literatur, besonders auf dem Grenzgebiet zweier Wissenschaften auch nicht anders zu erwarten ist. Auch war es mir trotz vieler Bemühungen nicht immer möglich, aus den Originalarbeiten zu schöpfen, sondern ich war bisweilen gezwungen, mich mit Referaten zu begnügen. Dadurch sind natürlich gewisse Ungleichmäßigkeiten in der Darstellung wie auch in der Nomenklatur der Pilzspezies, hier und da auch kleine Unvollständigkeiten in den Zitaten bedingt worden, Fehler, welche ich selbst leichter bemängeln als verbessern und nur damit entschuldigen kann, daß ich unter den obwaltenden Umständen mein Bestes getan zu haben glaube.

Den Förderern meiner Arbeit, den Herren: Prof. M. Bamberger in Wien, Prof. E. Bourquelot in Paris, Prof. G. Goldschmiedt in Prag, Dr. K. Oettinger in Wien, Prof. W. Schramm in Bielitz und Dr. J. Zwintz in Wien sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank

Wie diese Schrift im Anschluß an Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiet der Pilzchemie entstanden ist, so liegt auch ihr Zweck nicht so sehr darin, ein Kompendium von Tatsachen zu liefern, welche ja noch vielfach der wünschenswerten Sicherheit entbehren, als vielmehr darin, die Richtungslinien aufzuzeigen, nach denen künftige Forschungen auf einem, wie mir scheint, verheißungsvollen Gebiet der Phytochemie wandeln könnten; und mit dem Wunsche, das Interesse der Forscher auf dieses Gebiet zu lenken und sie zu neuen Experimentaluntersuchungen anzuregen, übergebe ich den Fachgenossen meine Arbeit.

Bielitz, am 7. Oktober 1907.

Der Verfasser.

Inhalt.

Berichtigung.

Seite 135 Zeile 20 von oben lies: *Laburni* statt *Laburin*.
Seite 135 Zeile 3 von unten lies: *cornuscopioides* statt *cornucopioides*.

Einleitung.

Die ersten Untersuchungen über die Chemie der Pilze rühren aus dem Anfang des 19. Jahrhunderts her (Bouillon-Lagrange 1804, Vauquelin 1810, Braconnot 1811). Seit dieser Zeit sind — wenn auch anfangs mit größeren Unterbrechungen — zahlreiche Untersuchungen chemischer Art über die Pilze ausgeführt worden. Die Resultate dieser älteren Arbeiten, welche freilich heute großenteils nur mehr historischen Wert besitzen, finden sich, in aller Kürze nach Arten geordnet, zusammengestellt in Rochleders Phytochemie, 1854, S. 247 ff., teilweise auch in Boudiers Essay: Die Pilze, übersetzt von Husemann, 1867, S. 37 ff.

Die Gesichtspunkte, von denen aus die Forschungen unternommen wurden, waren verschieden: einmal wollte man die Chemie der Pilze im allgemeinen aufklären oder bisher unbekannte Stoffe aus ihnen isolieren, weiter bestrebte man sich, aus den giftigen oder medizinisch wirksamen Arten die spezifisch wirkenden Stoffe zu gewinnen, endlich wollte man mit Hilfe der gebräuchlichen Gesamt- und Aschenanalysen den Nährwert der Pilze feststellen. In neuerer Zeit sind dann auch noch biochemische Untersuchungen hinzugekommen. Ausführlichere übersichtliche Darstellungen der Chemie der Pilze haben später Husemann-Hilger (Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1882, I, S. 278 ff.) und Zopf (Die Pilze, 1890, S. 116 ff.) gegeben; hier sei auch auf die einschlägigen Kapitel in dem vorzüglichen Werke Czapeks (Biochemie der Pflanzen, 1905—06, 2 Bde.) nachdrücklich verwiesen.

Ein Vergleich der älteren Darstellungen unseres Gegenstandes mit unseren heutigen Kenntnissen zeigt am besten, welch ungeheurer Fortschritt auf diesem Gebiete in den letzten Dezennien sich vollzogen hat. Wenn nun auch, historisch betrachtet, die Fülle des Geleisteten eine gewaltige ist, so kann man doch anderseits nicht verkennen, daß, naturhistorisch beurteilt, kaum erst die Basis für eine gründliche chemische Kenntnis der Pilze gewonnen ist, und fast auf jeder Seite dieser Schrift werden sich dem Leser offene Fragen und ungelöste Probleme darbieten.

Bezüglich der Gruppierung des Tatsachenmaterials stand die Wahl zwischen einem botanischen und einem chemischen System offen. Es

wurde das letztere gewählt, weil es doch einen allgemeinen Überblick erleichtert und viel weniger Wiederholungen erfordert wie das erstere. Nur wenn es sich um die Frage handelt, was bereits bezüglich einer bestimmten Pilzspezies bekannt sei, welche Stoffe in ihr nachgewiesen seien usw., wird dieses System eine übersichtliche Beantwortung vermissen lassen; es wäre nötig, in einem eigenen Kapitel das ganze Tatsachenmaterial, wenn auch in aller Kürze, einem botanischen System einzuordnen, wodurch natürlich der Umfang der Schrift bedeutend vergrößert werden würde; statt dessen habe ich ein Mittel gewählt, welches für den Leser zwar minder bequem ist, aber doch auf einfache und sichere Weise die obige Frage für jede Spezies in kurzer Zeit zu beantworten gestattet — nämlich ein genaues Register der Spezies mit Angabe aller Stellen, wo von der betreffenden Art die Rede ist. Nur bei den vier genauer untersuchten Arten habe ich eine Ausnahme gemacht und ihre Chemie im Zusammenhang dargestellt, besonders deshalb, weil sich bei dieser Gelegenheit Gegenstände naturgemäß erörtern ließen, welche sonst in dem Rahmen des Buches schwer unterzubringen gewesen wären.

Eine genauere chemische Beschreibung ist nur bei jenen Stoffen gegeben, welche bisher nur in Pilzen gefunden oder doch für dieselben ganz besonders charakteristisch sind. Die Eigenschaften der übrigen Körper findet man ohnehin in jedem Handbuch der Chemie angegeben. Hingegen sind in den meisten Fällen die Isolierungsmethoden besprochen, weil die Kenntnis derselben für ein eventuelles Weiterarbeiten nötig und die darauf bezügliche Literatur minder leicht zugänglich ist. Im ganzen hat mir während der Arbeit der Gedanke vorgeschwebt, ein Buch zu schaffen, daß einerseits einen Überblick über das Gebiet der Pilzchemie geben, anderseits dem Forscher alles nötige Detail bieten und ihn der Mühe weiterer Literaturstudien überheben soll.

Endlich sei noch der Ausdruck »höhere Pilze« klargelegt: er umfaßt alle Ordnungen der Pilze mit Ausschluß der Bakterien, Schimmel- und Hefepilze. Diese Abgrenzung ist zwar keine wissenschaftliche, schien aber deshalb geboten, weil die Biochemie dieser Gruppen von andern Gesichtspunkten aus und zum Teil mit andern (bakteriologischen und gärungsphysiologischen) Methoden erforscht wurde und auch bereits mehrfach zusammenfassende Darstellungen erfahren hat.

1. Mineralbestandteile.

Die anorganischen Bestandteile der Pilze sind natürlich mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Der Aschengehalt der Pilze schwankt, wie es scheint, nicht in gleichem Grade wie die Prozentsätze der organischen Bestandteile. Bei frischen Pilzen beträgt er etwa 0.48 bis 2%, bei trockenen ungefähr 4—10%. Bezüglich der einzelnen Zahlen sehe man in der folgenden Tabelle II, sowie in der Zusammenstellung auf S. 219 nach. Besonders hohe Aschengehalte zeigen *Clitopilus prunulus* Scop. (15.0%), *Pleurotus ulmarius* Bull. (12.65%) und *Geoglossum difforme* (13.87%). Einige Angaben über den Aschengehalt von Pilzen, welche in den beiden Tabellen nicht enthalten sind, seien noch zunächst hier zusammengestellt. Die Zahlen sind auf trockenes Material berechnet:

Tabelle I.

Spezies	Asche in Prozenten	Autor
Boletus annulatus	7.56	Sokoloff[1]
Polyporus officinalis Fr. .	1.08	Schmieder[2]
Polysaccum pisocarpium Fr.	5.28	Fritsch[3]
Geoglossum difforme Fr. . .	13.87	Church[4]
Pachyma cocos	3.64	Keller[5]
Claviceps purpurea Tul. .	3—5	König[6]
	3.4	Heinrich[7]
	5—9.3	Dieterich[8]
Ustilago maydis (Sporen) Tul.	5.47	Parsons[9]
Aethalium septicum L. . .	29.8—40.9	Reinke[10]

Von mehreren Pilzspezies ist auch die quantitative Analyse der Asche ausgeführt worden, die gefundenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1) Analyses des champignons comestibles, St. Petersbourg 1870.
2) Über Bestandteile des *Polyporus officinalis*, Dissertation, Erlangen, 1886.
3) Archiv der Pharmazie 1889, S. 193.
4) Journal of botany 1875, S. 169.
5) Americ. journal of pharmacy 1876, S. 553.
6) Nahrungs- und Genußmittel, II, S. 544.
7) Jahresbericht für Agrikulturchemie 1894, S. 228.
8) Zeitschr. für analyt. Chemie 1894, S. 115.
9) Pharmac. journal Fr. 1882, S. 810.
10) Mitt. d. botan. Institutes d. Universität Göttingen 1881, S. 14.

Tabelle II.

Spezies	Asche in Prozenten der Trocken-substanz	Asche in Prozenten des Aschenrückstandes										Autor
		K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3 (Al_2O_3)	MgO	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl	CO_2 u. Verlust	
1) *Amanita muscaria* L.	7.98	53.02	0.32	0.75	4.83	2.31	17.29	2.57	0.68	6.88	11.35	Heinisch und Zellner[1])
	8.53	49.53	0.87	0.29	2.49	2.08	15.32	2.05	5.82	6.41	15.23	
2) *Collybia velutipes* Curt.	—	(78.36 zus.)		2.84	—	(18.77 zus.)		—	—	—	—	Cailletet[2])
3) *Agaricus crustuliformis*	—	19.38	52.02	1.18	—	(27.30 zus.)		Spur	—	Spur	—	derselbe
4) *Lactarius piperatus* Scop.	—	50.33	6.79	0.70	4.04	1.26	30.40	4.78	3.68	1.19	15.93	Bissinger[3])
5) *Psalliota campestris* L.	1.015	46.79	34.58	2.46	—	Spur	8.27	4.92	—	2.95	—	Cailletet[2])
	5.31	50.71	1.69	0.75	1.16	0.53	15.43	24.29	1.42	4.58	—	Kohlrausch[4])
6) *Cantharellus cibarius* Fr.	—	48.57	—	—	—	—	31.32	—	—	—	—	Siegel[5])
7) *Boletus edulis* Bull.	—	50.95	—	—	—	—	20.12	—	—	—	—	derselbe
	—	(69.53 zus.)		Spur	—	4.39	8.59	14.00	—	3.47	—	Cailletet[2])
	—	57.76	0.87	5.95	0.98	2.44	26.08	8.42	—	3.55	—	Sokoloff[6])
8) *Boletus luteus* L.	—	58.10	3.99	—	0.53	—	24.74	—	—	—	—	derselbe
9) *Boletus scaber* Bull.	—	56.09	1.65	—	1.11	—	20.27	—	—	—	—	derselbe
10) Verschiedene *Boletus*-Arten	8.46	55.58	2.53	3.47	10.6	2.31	23.29	10.69	—	2.02	—	Kohlrausch[4])
11) *Polyporus officinalis* Fr.	1.08	29.88	3.79	3.32	2.41	16.15	16.11	2.10	2.33	4.33	CO_2 18.22	Schmieder[7])
	—	30.65	—	—	—	—	21.56	—	—	—	—	Zopf[8])
12) *Trametes suaveolens* Fr.	2.90	23.16	0.38	19.25	0.30	6.13	6.50	29.05	3.89	0.32	11.12	Zellner[9])

13) *Merulius lacrimans* Fr. Fruchtlager	9.66	56.06	1.60	0.35	4.04	Spur	25.30	2.63	4.05	3.39	CO_2 2.89	Poleck[10])
Unfruchtbares Mycel	6.33	9.80	0.24	14.71	26.65	1.48	36.23	4.83	3.50	1.21	2.90	derselbe
14) Trüffel	1.012	21.14	52.07	6.91	—	—	17.09	2.76	—	Spur	—	Cailletet[2])
	8.69	54.21	1.61	4.95	0.51	2.34	32.96	1.17	1.44	—	—	Loesecke[11])
	8.33	37.78	1.80	9.82	5.60	1.33	33.23	6.00	0.25	1.36	—	Pizzi[12])
	—	25.15	1.10	9.40	3.20	0.20	30.25	4.65	10.0	0.2	—	Chatin[13])
15) *Morchella esculenta* Pers. .	9.42	49.51	0.34	1.59	1.86	1.90	39.03	2.89	0.87	0.89	—	Kohlrausch[4])
	—	50.01	—	—	—	—	37.75	—	—	—	—	Siegel[5])
16) *Morchella conica* Pers. . . .	8.97	46.11	0.36	1.73	0.46	4.34	37.18	8.35	0.09	1.77	—	Kohlrausch[4])
17) *Helvella esculenta* Pers. . . .	9.03	50.40	2.30	0.78	1.00	1.27	39.10	1.58	2.09	0.76	—	derselbe
18) *Peziza sclerotiorum* Lib. . .	—	25.87	—	—	—	—	48.67	—	—	—	—	de Bary[14])
19) *Aethalium septicum* (Mittel) .	28.63	1.42	0.18	54.35	0.13	0.71	6.49	0.42	—	0.20	CO_2 36.02	Reinke[15])
20) *Claviceps purpurea* Tul. . .	4	30.0	—	—	—	—	45.0	—	—	—	—	Herrmann[16])
	3.4	32.52	1.28	0.98	1.01	6.32	50.56	0.14	—	—	—	Heinrich[17])

1) Monatshefte für Chemie 1904, S. 537.
2) Chem. Zentralblatt 1876, S. 486; Comptes rendus 82, S. 1205.
3) Archiv der Pharmazie 1883, S. 321.
4) Zusammensetzung eßbarer Pilze, Dissertation, Göttingen, 1867.
5) Über einige eßbare Pilze, Dissertation, Göttingen, 1870.
6) Just, botan. Jahresbericht 1873, S. 597.
7) Archiv der Pharmazie 1886, S. 641.
8) Die Pilze, 1890, S. 118.
9) Monatshefte für Chemie 1907.
10) Botan. Zentralblatt 1885, Nr. 17 u. 19.
11) Archiv der Pharmazie 1876, S. 133.
12) Stazione sperimentale Agrarie Italiane 16, S. 737 (1888).
13) Comptes rendus 110, S. 376 (1890).
14) Botan. Zeitung 1886.
15) Mitt. des botan. Instituts der Universität Göttingen, 1881, 2. Heft, S. 21.
16) Wittsteins Vierteljahresbericht, VIII, S. 481.
17) Jahresbericht für Agrikulturchemie 1894, S. 228.

Die Analysenzahlen zeigen, daß die Pilzaschen sämtlich beträchtliche Mengen von Phosphorsäure und Kali enthalten; diese beiden Stoffe machen bis zu 87% der ganzen Asche aus; hingegen tritt der Gehalt an Natron sehr zurück, der 4% nicht überschreitet. Die in der Tabelle enthaltenen Angaben von Cailletet weichen in allen diesen Punkten derart von allen übrigen Analysen ab (Nr. 5, 10), daß ihre Unrichtigkeit fast sicher erscheint. In der Asche von *Cantharellus cibarius* Fr., *Boletus edulis* Bull. und *Polysaccum pisocarpium* Fr. findet sich nach Fritsch (l. c.) Lithium. Der Kalk findet sich meist nur in geringer Menge vor, ja er soll nach Husemann-Hilger in einigen Pilzen ganz fehlen; ziemlich vereinzelt steht der hohe Ca-Gehalt der Asche von *Aethalium septicum*, welche durch das reichliche Vorhandensein von $CaCO_3$ begründet ist und der Ca-Gehalt von *Trametes*. Magnesia findet sich in der Menge von etwa 0.5—6% vor, nur *Polyporus officinalis* Fr. enthält beträchtlich mehr (16.15%). Tonerde ist ebenfalls in mehreren Pilzaschen gefunden worden, z. B. in *Cantharellus cibarius*, *Boletus edulis*, *Polysaccum pisocarpium*, die Asche von *Amanita muscaria* enthält 2.37—4.64% Al_2O_3 (Zellner und Heinisch), die Asche der schwarzen Trüffel 5.77%, der weißen Trüffel 7.17%, der Morchel 3.17% Al_2O_3 (Pizzi)[1] und der *Bovista gigantea* L. 15.66% (Nettlefold)[2]. Der Eisengehalt ist beim Hausschwamm und bei der Trüffel erheblich. Mangan findet sich in der Asche von *Lactarius piperatus* L. (nach Bissinger)[3], von *Tuber cibarium* und *Terfezia* (nach Chatin)[4], von *Boletus edulis*, *Polysaccum pisocarpium* und *Cantharellus cibarius* (nach Fritsch)[5]. In den letztgenannten drei Pilzen sollen nach demselben Autor auch Spuren von Kupfer vorkommen. Jod soll nach Chatin in sehr geringer Menge in der Trüffel und *Terfezia* enthalten sein.

Der Gehalt der Pilzarten an Schwefelsäure und Chlor ist ziemlich schwankend, ebenso die Menge der Kieselsäure, welche jedenfalls von der Beschaffenheit des Substrates sehr abhängig ist. In vielen Fällen fehlt sie gänzlich.

Der größte Teil der Pilzaschen ist in Wasser löslich, was mit dem geringen Gehalt an Kalk und Magnesia zusammenhängt.

Soweit man urteilen kann, ist die Zusammensetzung der Asche in bedeutendem Grade von der des Bodens abhängig. Die Menge der Asche ist nach Fritsch auch nach dem Entwicklungsstadium verschieden. So nimmt bei *Cantharellus cibarius* Fr. mit zunehmendem

---

1) Wittsteins Vierteljahresbericht VIII, S. 481.

2) Chemical News 55, S. 191 (1887).

3) Archiv der Pharmazie 1883, S. 321.

4) Comptes rendus 110, S. 376 (1890) u. 114, S. 46.

5) Archiv der Pharmazie 1889, S. 193.

Alter die Menge der Trockensubstanz ab, die der Asche zu. Der Pilz wurde in drei Entwicklungsstadien untersucht, wobei sich folgendes ergab:

	Trockensubstanz	Asche
I	10.33	9.99
II	9.21	10.40
III	8.94	10.50

Die Verteilung der Mineralstoffe ist bei den Hutpilzen keine gleichförmige, sondern der Stiel ist aschenärmer als der Hut, und von diesem ist wieder das Hymenium die aschenreichste Partie (Analysenzahlen in Tabelle XXIII).

Tabelle III.

Spezies	Asche in Prozenten der Trockensubstanz	Wasserlöslicher Teil der Asche	In Wasser unöslicher Teil	Autor
Boletus edulis	7.32	91.01	8.99	Fritsch[1]
Polysaccum pisocarpium	5.28	83.31	16.69	ders.
Cantharellus cibarius (Mittel) . .	10.29	92.69	7.30	ders.
Merulius lacrimans (Fruchtlager) .	9.66	88.60	11.40	Poleck[2]
Unfruchtbares Mycel	6.33	17.40	82.60	ders.

Die Frage, in welchen chemischen Verbindungen die einzelnen unorganischen Stoffe in den Pilzen vorkommen, läßt sich vorläufig nicht erschöpfend beantworten, immerhin sind aber mehrfache Beobachtungen in dieser Hinsicht gemacht worden:

Das Kalium findet sich häufig im Zellsaft gelöst in Form von Chlorkalium vor: so fand es Boudier[3]) in *Amanita phalloides* Fr., *A. muscaria* L., *Psalliota campestris* L. und *Boletus edulis* Bull., Ferry[4]) in *Amanita virosa* Fr., *junquillea*, *valida* und *spissa* Fr., Rochleder[5]) in *Aethalium septicum* L., *Helvella esculenta* Pers., *Hydnum bybridum* L. und *repandum* L., *Lactarius piperatus* Scop., *Agaricus volvaceus* Bull. und *Trametes suaveolens* Fr., Bourquelot[6]) in *Amanita phalloides* Fr., *muscaria* L., *pantherina* DC., *strobiliformis* Vitt., *rubescens* Fr., *nitida* Fr.,

1) Archiv der Pharmazie 1889, S. 193.
2) Der Hausschwamm, Breslau 1885, S. 22.
3) Die Pilze, übers. von Husemann, 1867, 3. Kapitel.
4) Revue mycologique 1890, No. 47.
5) Phytochemie 1854, S. 247 ff.
6) Bulletin de la société mycologique de France 10, S. 88 (1894).

vaginata Bull., *Lepiota rhacodes* Vitt., *Tricholoma personatum* Fr., *nudum* Bull., *Clitocybe inversa* Scop., *Entoloma sinuatum* Fr. Str., *Psalliota aeruginosa* Curt., *Cantharellus cibarius* Fr., *Boletus lanatus* Rostk., *B. cyanescens* Bull., *Hydnum repandum* L., *Leotia lubrica* Vers., *Bulgaria inquinans* Fr., *Elaphomyces asperulus* Vitt., *variegatus* Vitt. und *granulatus* Vitt.

Häufig scheidet sich das Salz aus den alkoholischen Auszügen beim Eindampfen aus. In den Gattungen *Lactarius*, *Russula* und *Cortinarius* soll es nach Bourquelot nicht aufzufinden sein. Die Menge beträgt bei *Amanita phalloides* Fr. und *Boletus cyanescens* Bull. etwa 5 % (auf Lebendgewicht berechnet). Ferner findet sich das Kalium nach mehrfachen Angaben auch als Phosphat vor, so nach Rochleder in *Phallus impudicus* L., *Helvella esculenta* Pers., *Hydnum repandum* Bull. und *hybridum* Bull., *Polyporus squamosus* Fr., *dryadeus* Fr., *Cantharellus cibarius* Fr., *Amanita muscaria* L., *Lactarius piperatus* Scop., *Agaricus volvaceus* Bull. und nach Flückiger im Mutterkorn; Kaliumphosphat wird sich bei näherer Untersuchung wohl in den meisten Pilzen finden. Das Vorkommen von Kaliumsulfat hingegen scheint ein spärliches zu sein, Rochleder gibt es an in *Helvella esculenta* Pers., *Lycoperdon bovista* L., *Trametes suaveolens* Tr. Häufig ist das Kalium an organische Säuren gebunden, so an Essigsäure, Oxalsäure, Fumar- und Äpfelsäure (siehe daselbst).

Das Natrium, welches stets nur in geringer Menge auftritt, wird wohl in denselben Verbindungen vorkommen wie das Kalium. In *Elaphomyces granulatus* Nees. ist Kochsalz gefunden worden (Rochleder l. c.).

Was das Vorkommen von Ammoniak anlangt, so hatte Sachs[1]) angegeben, daß frische, in lebhaftem Wachstum begriffene Pilze beständig und allgemein freies Ammoniak auszuhauchen scheinen, da, wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über solche Pilze hält, sich die bekannten, weißen Nebel bilden. Borzcow[2]) bestätigte diese Beobachtung bei mehreren Hutpilzen, Mutterkorn usw. und äußerte die Meinung, daß die Ausscheidung von Ammoniak ein allgemeines und physiologisch notwendiges Phänomen sei. Nach Reinke[3]) gibt auch das getrocknete Pulver von *Aethalium* Ammoniak oder Ammoniumkarbonat ab. Dem gegenüber haben Wolf und Zimmermann[4]) weder beim Fliegenpilz und andern großen Hutpilzen, noch beim Mutterkorn und bei Schimmelarten Ammoniakausscheidung konstatieren können; die letztere

1) Handbuch d. Experimentalphysiologie S. 273.

2) Bull. de l'academie imperiale de St. Petersbourg 14, S. 1 (1868).

3) Mitt. des botan. Laboratoriums der Universität Göttingen 1881, S. 8.

4) Botanische Zeitung 1871, S. 280.

dürfte von Fäulnisvorgängen herrühren, welchen frische Pilze durch Einwirkung von Spaltpilzen rasch und ohne sonstige äußere Veränderung unterliegen; die bei Hutpilzen nach Vollendung des Vegetationsprozesses auftretenden flüchtigen, basischen Produkte sind nach Zopf[1]) nicht Ammoniak, sondern Trimethylamin und ähnliche Stoffe. Die Angaben über das Vorkommen von Ammoniumsalzen sind in der älteren Literatur nicht selten; so gibt Rochleder (l. c.) an, daß Ammoniak, an organische Säuren gebunden, in folgenden Pilzen gefunden worden sei: Trüffel, *Elaphomyces granulatus* Nees., *Phallus impudicus* L. und *Helvella esculenta* Pers.

Das Kalzium tritt nur ausnahmsweise als Karbonat (s. o.) auf, häufiger als (saures) Phosphat; nach Rochleder (l. c.) findet es sich in dieser Form in *Aethalium septicum* Fr., *Elaphomyces granulatus* Nees., *Lycoperdon bovista* L., *Coprinus atramentarius* Bull., nach Boudier[2]) in *Amanita bulbosa* Bull., *A. muscaria* L., *Psalliota campestris* L. und *Boletus edulis* Bull. Sehr verbreitet ist das Kalzium als Oxalat, wahrscheinlich kommt es auch an Fumarsäure, Zitronen- und Äpfelsäure gebunden vor (siehe daselbst). Als Gips soll es nach Rochleder (l. c.) in *Elaphomyces granulatus* Nees. vorhanden sein, nach Zellner in *Trametes suaveolens* Fr.

Das Magnesium dürfte wohl in ähnlichen Verbindungen wie das Kalzium vorkommen; genauere Angaben fehlen.

Das Eisen scheint wohl ziemlich verbreitet zu sein, seine Menge ist mit Ausnahme des Hausschwammes meist gering; ob es ein unentbehrlicher Nährstoff der Pilze ist, erscheint fraglich. In welchen Verbindungen es auftritt, ist noch nicht festgestellt, die Angabe Schmieders[3]), daß es im *Polyporus officinalis* als Oxalat vorkommt, ist wenig wahrscheinlich und einer Nachprüfung bedürftig.

Das Aluminium findet sich ziemlich häufig; nach Boudier (l. c.) soll es an Phosphorsäure, Äpfel- und Zitronensäure gebunden sein.

Das Chlor scheint, wie bereits angegeben, vorzugsweise an Alkalien gebunden zu sein.

Der Schwefelsäuregehalt der Pilzaschen stammt wohl nur zum kleinsten Teil aus präformierten Sulfaten, sondern hauptsächlich aus organischen Verbindungen (siehe oben bei K und Ca).

Die Phosphorsäure ist, wie oben erwähnt, zum Teil an Alkalien, alkalische Erden und Tonerde gebunden, außerdem kommt sie in erheb-

---

1) Die Pilze, 1890, S. 185.

2) Die Pilze, übers. von Husemann, 1869, 3. Kapitel.

3) Über Bestandteile des *Polyporus officinalis* Fr., Dissertation, Erlangen, 1886, S. 47.

licher Menge in organischer Bindung (als Lecithin) vor. Nach Iwanoff[1]) dürfte die Phosphorsäure in den Hüten der Agaricineen hauptsächlich in organischer Verbindung, in den Stielen außerdem auch als anorganisches Phosphat vorkommen, bei *Merulius* im Mycel als Ca- und Fe-Salz, im Fruchtlager hauptsächlich als K-Salz.

Die Kieselsäure ist in Pilzen ziemlich verbreitet, wenn sie auch, wie in andern Pflanzen, kein unentbehrlicher Nährstoff ist. Ob sie im Zellsaft gelöst oder als SiO_2 in den Zellmembranen abgelagert ist, wurde noch nicht festgestellt. Ihre Menge ist schwankend und jedenfalls von der Beschaffenheit des Substrates abhängig.

Der Wassergehalt der Pilze ist ein ziemlich wechselnder. Bei den fleischigen Fruchtkörpern der größeren Formen ist er sehr groß (siehe Tabelle XXIII) und kaum im Mittel zu 90% angenommen worden, schwankt übrigens nach dem Individuum, Entwicklungszustand und Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Dauerformen, wie die Trüffel und die holzigen Polyporeen, haben im allgemeinen einen kleineren Wassergehalt (65—80%). Am geringsten ist er in den Sklerotien, wie z. B. im Mutterkorn (siehe S. 233). Dies hängt mit der physiologischen Aufgabe dieser Gebilde zusammen.

Manche Pilze (*Merulius*, *Polyporus*, Sklerotien von *Coprinus*) scheiden bisweilen Wasser so reichlich aus, daß ihre Oberfläche wie mit Tautropfen bedeckt erscheint. Am bekanntesten ist diese Erscheinung am Hausschwamm. Nach Zopf[2]) kommt jedoch in diesen Fällen kein reines Wasser zur Ausscheidung, sondern die wässerige Flüssigkeit enthält verschiedene Stoffe gelöst, so bei Schimmelpilzen (*Mucor*, *Pilobolus*) eine Säure, bei den Sklerotien von *Peziza sclerotiorum* Lib. oxalsaures Kalium, bei der Konidienform des Mutterkorns Zucker, bei *Merulius lacrimans* Fr. einen Farbstoff und eine Säure.

2. Kohlenwasserstoffe.

Wie überhaupt im Pflanzenreich sind auch bei den Pilzen Kohlenwasserstoffe eine seltene Erscheinung. Es ist nur ein einziger Fall ihres Vorkommens bei Pilzen bekannt, und zwar *Polyporus officinalis* Fr. (siehe Fett desselben). Schmieder[3]) erhielt diese Körper, indem er den Pilz mit Petroläther extrahierte, den aus dem Extrakt sich abscheidenden festen Körper (Agaricol) absaugte und den flüssigen Anteil

---

1) Jahrbücher f. wissenschaftl. Botanik 36, S. 363 (1901).

2) Die Pilze 1890, S. 186.

3) Über Bestandteile des *Polyporus officinalis* F., Erlangen, Dissertation, 1886, S. 29 u. 36.

des Fettes verseifte. Die Seife wurde hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem Ätherauszug kristallisierte zuerst ein Körper der Ergosteringruppe, welcher abfiltriert wurde. Der flüssige Rückstand wurde mit kaltem Alkohol versetzt, wobei die ganze Masse zu einem Kristallbrei erstarrte. Der kristallisierte Körper (Cetylalkohol) ließ sich durch Absaugen entfernen. Aus der Mutterlauge desselben schied sich nun bei weiterer Konzentration neuerdings ein kristallisierter, von dem vorigen verschiedener Körper aus. Derselbe war aber nur schwer durch oftmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol von einer ihm hartnäckig anhaftenden Substanz B zu befreien.

Der Körper A bildet Blättchen oder Nadeln, welche bei 125—126° schmelzen. Die Analyse, welche mit einer sehr geringen Substanzmenge (0.063 g) ausgeführt wurde, ergab C = 86.97 %, H = 13.40 %. Dies weist auf die Formel $C_{29}H_{54}$ hin (mit 86.57 % C und 13.43 % H). Der Körper war nicht unzersetzt flüchtig.

Die Substanz B, welche den obigen Körper begleitete, sich aus der Lösung in Weingeist beim Erkalten in öligen Tropfen ausschied und wachsartig erstarrte, wurde zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst, was längeres Kochen erforderte, filtriert, und schied sich beim Erkalten als eine aus feinen Nadeln bestehende, verfilzte, lockere Masse aus, deren Schmelzpunkt bei 45° lag. Die mit der geringen Menge von 0.080 g ausgeführte Analyse ergab C = 85.00 % und H = 15.00 %. Für die Formel $C_{22}H_{46}$ berechnet sich C = 85.16 % und H = 14.84 %. Eine weitere Untersuchung des Körpers konnte wegen Mangels an Material nicht durchgeführt werden.

Es ist nicht unmöglich, daß diese beiden Körper (falls sich ihre Natur als Kohlenwasserstoffe bestätigen sollte), mit dem im selben Pilz vorkommenden ergosterinartigen Körper in genetische Beziehung zu setzen sind.

3. Fette.

Es liegen noch wenig genaue Untersuchungen über die Fette der Pilze vor, obwohl ihre Isolierung einfach und ihre relative Menge nicht gering ist. Die höheren Pilze enthalten im lufttrockenen Zustand etwa 1—7 % durch Petroläther extrahierbare Stoffe, in manchen Fällen jedoch erheblich mehr (s. unten). Auch die Fettgehalte der holzigen, ausdauernden Formen (z. B. von Polyporeen) liegen, soweit bekannt, innerhalb der oben angegebenen Grenzen. Hingegen kann der Fettgehalt in gewissen Dauerformen, z. B. in den Sklerotien von *Claviceps purpurea* Tul. bis zu 39 %, bei *Cl. microcephala* Tul. bis 31 % vom Trockengewicht betragen, und noch höhere Fettgehalte sind bei manchen Schimmelpilzen (*Peni-*

cillium) im Ruhe- oder Involutionszustand beobachtet worden (bis zu 50 %). Auch die Bakterien sind sehr fettreich. Nach Goeppert enthält der Hausschwamm 13.08 % Fett[1]).

Was die Art des Vorkommens betrifft, so sind die Fette in lebhaft vegetierenden Pilzzellen in Form sehr feiner Tröpfchen im *Protoplasma* verteilt und verursachen zum Teil dessen trübe oder körnige Beschaffenheit. In den oben genannten Dauerformen können sie sich zu größeren, stark lichtbrechenden Tropfen ansammeln, welche den Zellraum mehr oder weniger vollständig erfüllen. Sie kommen als Reservestoffe in jungen Fruchtkörpern, Dauermycelien, Sklerotien, Sporen und Konidien sehr verbreitet vor.

Meist sind diese Fettansammlungen nicht oder blaßgelblich gefärbt. In manchen Fällen kommt das Fett jedoch lebhaft gefärbt vor, wobei allerdings zu bemerken ist, daß es sich in solchen Fällen um Körper handelt, deren Natur als Fett zwar wahrscheinlich, aber chemisch nicht völlig sichergestellt, und von denen nur bekannt ist, daß sie mit den Fetten im Aussehen und den gewöhnlichen mikrochemischen Reaktionen übereinstimmen. De Bary[2]) hat sodann die Frage aufgeworfen, »ob die Färbungen den Fetten selbst angehören oder von differenten Farbstoffen herrühren, welche den Fettansammlungen selbst als ihren Trägern beigemengt wären«. Diese Frage ist besonders durch die Arbeiten von Zopf[3]) dahin zu beantworten, daß die Mehrheit der in Pilzen vorkommenden orangegelben und roten Farbstoffe der Gruppe der Carotine angehört. Ob diese Farbstoffe als Lipochrome auftreten, d. h. lediglich in Fett gelöst vorkommen, oder ob das Lösungsmittel auch anderer Natur sein kann, ist vorläufig noch nicht festgestellt (siehe Carotine).

Solche gefärbte Fettansammlungen bedingen bei vielen Pilzen eine makroskopisch wahrnehmbare, meist gelbe oder rote Färbung, so z. B. bei Uredineen, Tremellinen, *Stereum hirsutum* Fr. (*Telephora hirs.*), *Sphaerobolus*, *Pilobolus*, *Peziza aurantia* Oed., *fulgens* usw. Sie finden sich in lebhaft wachsenden Zellen fein verteilt im Protoplasma, welches sie gleichmäßig färben — nach Tötung der Zelle fließen sie häufig zu größeren Tröpfchen zusammen, in alten Zellen treten sie ebenfalls häufig in Tropfenform auf.

Zur Gewinnung der Pilzfette benutzt man am besten frisch getrocknetes Pilzmaterial, welches auf der Fleischhackmaschine soweit wie möglich zerkleinert und mit kaltem Petroläther extrahiert wird. Freilich ist dabei zu berücksichtigen, daß während des Trocknens chemische

---

1) Der Hausschwamm, 1885, S. 20.

2) De Bary, Vergleich. Morphologie und Biologie der Pilze 1884, S. 8.

3) Zopf, Schenks Handbuch der Botanik, 4. Bd., S. 414.

Veränderungen vor sich gehen, welche zum Teil durch fettspaltende Fermente verursacht werden (s. daselbst). Der Petrolätherextrakt wird nach dem Abdestillieren des Lösungmittels durch einen Kohlensäurestrom (bei gleichzeitigem Erwärmen im kochenden Wasserbad) von den letzten Spuren des Petroläthers befreit. So dargestellt sind die Pilzfette meist hellgelb oder fast farblos, während altes Material braun- bis schwarzgefärbte Produkte liefert. Auch färben sie sich infolge ihres meist hohen Gehaltes an freier Ölsäure an der Luft rasch dunkel.

Die mit Petroläther gewonnenen »Rohfette« enthalten in der Mehrzahl der bekannten Fälle nur wenig Neutralfett, sondern viel freie Fettsäuren und andere Substanzen, auf welche unten näher eingegangen werden wird. Die Extraktion mit Äther bietet meines Erachtens keinen Vorteil, da dadurch noch andere Körper in das »Rohfett« gelangen, ebensowenig das Verfahren, den alkoholischen Extrakt vom Alkohol zu befreien und in Wasser aufzunehmen, wobei sich »das Fett« an der Oberfläche abscheidet. Bei trockenen oder holzigen Pilzen (Mutterkorn, Polyporeen) kann auch direkt das frische Material mit Petroläther behandelt werden, während man bei den wasserreichen, kurzlebigen Arten, wenn nicht besondere Gründe dafür sprechen, die Extraktion des frischen Materials vermeiden wird, weil man große Massen verarbeiten muß, um greifbare Fettmengen zu erhalten, und weil das Ausschütteln der zerhackten, breiigen Pilzmassen wegen Emulsionsbildung umständlich und verlustreich ist.

Im folgenden sei nun zunächst das bisher gewonnene Tatsachenmaterial zusammengestellt.

1. *Amanita muscaria* L.

Ludwig[1]) gab an, daß der Fliegenpilz eine beträchtliche Menge eines butterartig erstarrenden Fettes enthält. Kaiser[2]) machte die Bemerkung, daß die alkoholische Lösung des Fettes sauer reagierte; seine Versuche, chemische Individuen in reinem Zustande zu isolieren, schlugen fehl. Seine Ansicht, daß Lichenstearinsäure vorhanden sei, war ebenso unrichtig wie seine Meinung, daß das giftige Prinzip des Fliegenpilzes in den flüchtigen fetten Säuren desselben enthalten sei. Boudier[3]) fand in dem mittels Ätherextraktion gewonnenen Rohfett ein fettes, gelbes Öl und sogenanntes Agaricin (s. daselbst) einen Körper der Ergosteringruppe. In neuerer Zeit haben Heinisch und Zellner[4]) das Fliegenpilzfett genauer untersucht; dasselbe wurde mittels Petroläthers nach dem oben

1) Archiv der Pharmazie (2) 110, S. 193.

2) Chem. Untersuchung des *Agaricus muscarius* L., Göttinger Dissertation, 1862, S. 25 ff.

3) Die Pilze, Berlin 1867, S. 69.

4) Monatshefte für Chemie 1904, S. 172.

angegebenen Verfahren dargestellt; seine Menge betrug 6 % vom lufttrockenen Material (mit 14.5 % Wassergehalt). Es ist gelb bis braun, dünnflüssig, scheidet bei einigem Stehen einen erheblichen kristallinischen Niederschlag aus, der bei 42—44° schmilzt. Bei 8—9° erstarrt das Fett. Für die Bestimmung der Konstanten wurde das Fett samt der festen Ausscheidung benutzt.

Spez. Gew. bei 15°	0.9166
Brechungsexponent bei 20°	1.460—1.470
Verseifungszahl	227
Jodzahl	82
Hehnersche Zahl	97.93
Reichert-Meißlsche Zahl	4.4
Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren	40°
Säurezahl (von ganz jungen frischen Pilzen)	38.22
» (ebenso, aber eine andere Probe)	42.57
» (ältere, im Freien trocken gewordene, aber noch frische Pilze)	60.61
» (getrocknete Pilze, 4 Wochen alt)	69.46
» (getrocknete Pilze, 2 Monate alt)	125.20
» (getrocknete Pilze, 4 Monate alt)	177.0
» (getrocknete Pilze, 1 Jahr alt)	180.0

Das Fett ist also sehr reich an freien Fettsäuren, und zwar schon im frühen Entwicklungsstadium, die Hauptmenge des Fettes wird aber erst später gespalten, wobei zu bemerken ist, daß das Trocknen keinen wesentlichen Einfluß auf den Spaltungsvorgang auszuüben scheint, welcher sich langsam mit abnehmender Geschwindigkeit vollzieht, ohne vollständig zu werden. Nach 4 Monaten scheint er ziemlich beendet zu sein.

Das Fliegenpilzfett enthält Phosphor, was auf einen Gehalt an Lecithin hinweist. 3.521 g Fett lieferten 0.0108 g Phosphor, woraus sich unter Zugrundelegung der Formel eines Palmitinsäurelecithins $C_{40}H_{82}NPO_3$ ein Gehalt von 7.42 % berechnet. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Öl eine tiefrotbraune Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser in Gelbgrün umschlägt. Diese Reaktion weist auf einen ergosterinartigen Körper hin. Ein solcher wurde auch von Zellner isoliert[1]). Die Elaidinreaktion tritt in sehr deutlicher Weise auf. Die kristallinische Abscheidung des Fettes erwies sich als Palmitinsäure. Der flüssige Anteil des Fettes wurde mit Kalilauge verseift, mit Äther zur Beseitigung unverseifbarer Körper (Harz, Ergosterin usw.) extrahiert und

1) Monatshefte für Chemie 1905, S. 264.

die Kaliseife mit Chlorkalzium gefällt. Das Filtrat dieser Fällung wurde eingedampft und mit Alkohol ausgezogen: in diesem Extrakt fand sich Glyzerin, Cholin und Buttersäure. Die niedrigeren Fettsäuren sind nur in außerordentlich geringen Mengen vorhanden. Die in Wasser unlöslichen fettsauren Kalksalze wurden mit Salzsäure zerlegt, in die Bleisalze verwandelt und diese in üblicher Weise mittels Äther getrennt. Es wurde Palmitinsäure und Ölsäure (letztere fast 90 % vom Gesamtfett betragend) nachgewiesen. Linolensäuren sind nicht vorhanden.

2. *Amanita phalloides* Fr. var. *citrina*.

Boudier (l. c. S. 60 und 61) hat ein dunkelgelbes Öl, eine fette Materie (wahrscheinlich eine feste Fettsäure) und das sog. Agaricin Gobleys aufgefunden. Das Fett wird nach seiner Angabe rasch ranzig.

3. *Amanita pantherina* D. C. Enthält nach Böhm[1]) im Ätherextrakt ein verseifbares braunes flüssiges Fett und eine in großen Nadeln kristallisierende, dem Cholesterin nahestehende Substanz (einen Körper der Ergosterinreihe). Derselbe gibt, mit HNO_3 eingedampft und mit NH_3 befeuchtet, keine rote, sondern nur eine schmutziggelbe Reaktion. Die Hessesche Reaktion (s. Ergosterin) lieferte keine Rotfärbung. Nach Opitz[2]) enthält das Fett 50 % freie Fettsäuren. Ölsäure, Palmitinsäure und Glyzerin sind darin nachgewiesen.

4. *Lepiota procera* Fr.

Nach Zellner[3]) ist das Fett blaßgelb, größtenteils fest; die Verseifungszahl ist 202.6, die Säurezahl (nach 8wöchentlichem Liegen des getrockneten Materials) 153.5. Die Fettsäuren sind halbfest, weiß. Ein ergosterinartiger Körper ist vorhanden. Der Pilz enthält lufttrocken (11.11 % Wassergehalt) 3.21 % Fett.

5. *Lactarius vellereus* Fr.

Gerard[4]) extrahierte den getrockneten Pilz zuerst mit 85 %igem Alkohol und kochte hierauf den Rückstand des alkoholischen Extraktes mit Äther aus. Da der Äther auch Harze löst, wird der vom Lösungsmittel befreite Ätherextrakt nochmals mit Petroläther ausgekocht. Das so erhaltene Rohfett ist eine dicke, braunschwarze, sauer reagierende Masse. Die saure Reaktion rührt von freier Ölsäure her. Mit HNO_2 behandelt wird das Öl fest. Bei der Verseifung wurde Glyzerin, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure und Ölsäure nachgewiesen. Das Fett ist phosphorhaltig, enthält also ein Lecithin, außerdem ist ein

---

1) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 19, S. 60; Chem. Zentralblatt 1885, S. 250.

2) Archiv der Pharmazie 229, S. 291 (1891).

3) Monatshefte für Chemie 1906, S. 122.

4) Journal de pharmacie et de chimie (5) 21, S. 408, 23, S. 7; Chem. Zentralblatt 1891, I, S. 363.

Körper der Ergosteringruppe vorhanden. Nach Zellner[1]) ist das Fett aus 8 Wochen altem Material gelb, zum großen Teil fest, die Verseifungszahl 174.2, die Säurezahl 131.6. Die Fettsäuren sind ziemlich fest, gelblich. Der lufttrockene Pilz enthält 8.46 % Rohfett (bei 9.51 % H_2O-Gehalt), doch sind in demselben erhebliche Mengen harzartiger Stoffe vorhanden.

6. *Lactarius piperatus* L.

Das Fett hat ähnliche Eigenschaften wie das der vorigen Spezies und liefert nach Gerard (s. o.) bei der Verseifung dieselben Produkte. Es enthält einen Körper, welcher identisch ist mit dem Ergosterin Tanrets (s. daselbst). Beide Substanzen haben denselben Schmelzpunkt, dasselbe Rotationsvermögen und geben dieselbe Farbenreaktion, verschieden von der des tierischen Cholest[illegible] Außerdem ist Lecithin vorhanden. Nach Zega[2]) ist das Fett weiß, kristallinisch, schmilzt bei 67.5 und erstarrt bei 63°. Genauer hat Bissinger[3]) schon früher das Fett untersucht, was jedoch den beiden oben genannten Autoren unbekannt gewesen zu sein scheint. Er benutzte den ätherischen Extrakt des Pilzes, welchen er mit Kalilauge verseifte. In dem verseifbaren Anteil des Fettes fanden sich geringe Mengen flüchtiger Säuren vor, von denen Buttersäure durch den Geruch erkennbar war, während Ameisensäure und Essigsäure nicht nachgewiesen werden konnten. Die nicht flüchtigen Säuren, welche größtenteils fest und kristallinisch sind, wurden durch Kristallisation aus Alkohol von der in geringer Menge anhaftenden Ölsäure befreit und durch fraktionierte Fällung mit alkoholischem Magnesiumacetat voneinander zu trennen versucht. Es zeigte sich dabei jedoch, daß von zehn Fraktionen die drei ersten und die drei letzten in ihrer Zusammensetzung fast gleich waren (7.69—8.50 % MgO), während allerdings die mittleren einen etwas kleineren MgO-Gehalt (6.26 bis 6.95 %) ergaben. Die aus sämtlichen Fraktionen durch Zerlegung mit HCl und Kristallisation aus Alkohol erhaltenen Säureproben zeigten denselben Schmelzpunkt 69—70°. Bissinger zog daraus den Schluß, daß im wesentlichen nur eine feste Säure vorliege, welche identisch ist mit der von Thörner aus *Russula integra* L. gewonnenen Säure $C_{15}H_{30}O_2$ (siehe Laktarsäure). Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze, sowie die Analyse der Säure selbst beweisen dies. Chodat und Chuit[4]) bestätigen diese Angabe und nannten die Säure Laktarsäure. Sie bildet angeblich 7.5 % der Trockensubstanz. Da der Körper

[1]) Monatshefte für Chemie 1906, S. 122.

[2]) Chemiker-Zeitung 1902, I, S. 10.

[3]) Über die Bestandteile der Pilze *Lactarius piperatus* und *Elaphomyces granulatus*, Erlangen, Dissertation, 1883, S. 10.

[4]) Chem. Zentralbl. 1889, II, S. 144.

zuerst von Thörner in *Russula* entdeckt wurde, gebührt ihm eigentlich der Name Russulasäure. Damit steht freilich die Angabe von Gerard in Widerspruch, daß von festen Fettsäuren nur Stearinsäure vorhanden sei. Bissinger hat ferner Glyzerin in der gebräuchlichen Weise nachgewiesen, die relativ geringe Menge desselben fiel ihm auf, und er zog daraus den richtigen Schluß, daß die gefundene feste Fettsäure nicht ausschließlich als Glyzerid, sondern zum größten Teil in freiem Zustand vorhanden sein müßte. Bei Aufarbeitung der Mutterlaugen der aus Alkohol umkristallisierten fetten Säure erhielt Bissinger einen Körper von konstantem Schmelzpunkt 36—37°, welcher nicht saurer Natur ist und wahrscheinlich einen Alkohol $C_{15}H_{31}OH$ oder $C_{14}H_{29}OH$ darstellt (s. Alkohole). Dieser letztere Körper geriet dadurch in die Lösung der Säure, daß Bissinger es versäumte, die Seifenlösung durch Ausschütteln mit Äther oder Petroläther von unverseifbaren Bestanden zu befreien, sondern dieselbe direkt mit verdünnter Säure zersetzte. Künftighin wird es aber besser sein, diesen etwaigen Alkohol auf oben genannte Weise aus der Seife zu gewinnen. Merkwürdig ist, daß Bissinger keine Erwähnung von der Anwesenheit des Ergosterins macht, dessen Vorhandensein doch nachgewiesen ist.

7. *Rhymoris atrotomentosa* Batsch.

Der lufttrockene Pilz (mit 10.4 % Feuchtigkeit) enthält 3 % Fett, welches gelblich, halbfest, reich an unverseifbaren Bestandteilen ist, darunter findet sich in erheblicher Menge ein ergosterinartiger Körper. Die Fettsäuren sind gelblich, halbfest. Verseifungszahl 150.2, Säurezahl (des 8 Wochen alten Materials) 75.1 (Zellner l. c.).

8. *Psalliota campestris* L.

Der Champignon enthält nach Angabe verschiedener Autoren 1.7 bis 2.7 % Fett auf wasserfreie Substanz gerechnet. Boudier[1]) gibt an, ein fettes gelbes Öl, eine fette, halbfeste gelbe Materie (feste Fettsäure?) und das Gobleysche Agaricin gefunden zu haben. Kohlrausch[2]) beschreibt das Fett als eine butterartige Materie, schmelzbar bei 35°, von unangenehmem Geruch, mit Alkalien nicht verseifbar (?). Die (wertlose) Gesamtanalyse ergab C = 56.62 %, H = 10.84 %, O = 31.95 %, N = 0.59 %. Gobley[3]) erhielt aus dem Ätherextrakt das sog. Agaricin vom Schmelzpunkt 148—150° (siehe daselbst). Zega[4]) hat direkt den alkoholischen Extrakt verarbeitet, was bekanntlich nicht vorteilhaft ist. Derselbe ist braungefärbt und scheidet am Boden des Gefäßes eine kristallisierende

1) Die Pilze, Berlin 1867, S. 73.

2) Über die Zusammensetzung einiger eßbarer Pilze, Dissertation, Göttingen 1867, S. 31.

3) Journ. der Pharmazie (3) 29, S. 81.

4) Chemiker-Zeit. 1900, S. 285.

Substanz aus, am Rande der Flüssigkeit eine fette amorphe Masse. Die letztere gab die $CHCl_3$-Reaktion des Cholesterins, die $CHCl_3$-Lösung färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad blau. Die kristallinische Masse ist in kaltem Alkohol und Äther wenig löslich, enthält Stickstoff und Phosphor. Beim Verseifen mit Salzsäure und Lösen mit Wasser gibt die Substanz mit Jodjodkaliumlösung die für das Cholin charakteristischen Kristalle. Es liegt also ein Lecithin vor. Den dunkelgefärbten flüssigen Anteil des Fettes hat Zega nicht untersucht, nach Gobley (s. o.) enthält dasselbe Olein und Palmitin. Hofmann[1]) hat die Anwesenheit des Lecithins strikte nachgewiesen, indem er mit Ätzbaryt verseifte und einerseits das Cholinplatinchlorid rein darstellte, dessen Platingehalt er bestimmte (31.65 % Pt gegen 31.61 % der Theorie), anderseits das Zinksalz der Glyzerinphosphorsäure analysierte (15.84 % Zn gegen 15.97 % der Theorie). Auch isolierte er einen Körper der Ergosteringruppe vom Schmelzpunkt 160°, mit einem opt. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -117°$. Chemische Konstanten sind vom Champignonfett bisher nicht bestimmt worden.

9. *Hypholoma fasciculare* Huds.

Enthält nach Hartsen[2]) ein flüssiges Fett und zwei, wahrscheinlich der Ergosteringruppe angehörige Körper, welche Mykoraphin und Mykosterin genannt werden. Der Pilz wird zu ihrer Darstellung durch Auspressen und Ausziehen mit Alkohol vom Wasser befreit und der Rückstand mit Äther-Alkohol extrahiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich eine kristallinische Masse ab, welche die beiden Körper enthält. Mykoraphin ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Weingeist, schmilzt, wird durch Säuren und Laugen nur schwierig zersetzt. Kristallisiert aus kochendem Alkohol in Tafeln, aus Äther in feinen Nadeln. Löslich in H_2O. Mykosterin ist in Äther schwerer löslich wie der vorige Körper. Es ist löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist. Kristallisiert aus kochendem Weingeist in kleinen Warzen oder Kügelchen (?). Schmilzt, wird durch Laugen und Säuren nur schwer angegriffen. Auffallend ist die Angabe, daß die beiden Körper im Wasser löslich sein sollen. Nach den Erfahrungen des Autors ist das Fett halbfest, zeigt frisch die Säurezahl 68.6 und enthält einen Körper, der, aus Alkohol kristallisiert, den Schmelzpunkt 156—164° besitzt und, wie es scheint, ein Gemisch zweier Stoffe der Ergosteringruppe darstellt.

10. *Cantharellus cibarius* Fr.

Der Fettgehalt beträgt nach verschiedenen Angaben 1.3—4 % auf wasserfreie Substanz gerechnet. Nach Zellner (l. c.) ist das Fett ein

1) Über die chem. Bestandteile einiger Pilze, Dissertation, Zürich 1901, S. 39 und 46 ff.

2) Chem. Zentralblatt 1873, S. 205.

tiefgelbes, dickes Öl von starkem, charakteristischem Geruch. Derselbe rührt wahrscheinlich von einem ätherischen Öl her; solche Körper sind mehrfach auch in andern Pilzfetten beobachtet worden. Die Fettsäuren sind gelb und ölig. Verseifungszahl 214.4, Säurezahl (von 8 Wochen altem Material) 102.9. Ein ergosterinartiger Körper ist vorhanden. Derselbe besitzt ein Drehungvermögen $[\alpha]_D = 124.2$ (Hofmann, l. c., S. 39). Nach Fritsch soll Cholesterin anwesend sein[1]).

11. *Boletus edulis* Bull.

Das Fettgehalt kann zu 1.9—5 % (auf Trockensubstanz gerechnet) veranschlagt werden. F. Strohmer[2]) fand in dem mit Äther extrahierten Fett 2.90 % freie Fettsäuren und 2.25 % Neutralfett (beides auf Trockensubstanz bezogen). Danach besteht das Fett aus 56 % freien Fettsäuren und 44 % Neutralfett. Hofmann[3]) hat das Fett etwas genauer untersucht und folgendes gefunden: das Fett ist ein dunkles, dickes Öl, welches nach kurzem Stehen eine kristallinische Substanz ausscheidet. Von flüchtigen Fettsäuren sind (dem Geruche nach zu schließen) Essigsäure und Buttersäure vorhanden. Die nicht flüchtigen Fettsäuren wurden nicht näher untersucht. Die Jodzahl des Fettes ist 102.7—105, also sehr hoch, was auf die Anwesenheit von viel ungesättigten Säuren oder den hohen Gehalt an ergosterinartigen Körpern (?) zurückgeführt wird. Die Refraktionszahl ist ebenfalls hoch (86). Ferner hat Hofmann einen Körper der Ergosteringruppe in größerer Menge abgeschieden und genauer untersucht. Derselbe hat den Schmelzpunkt 160° und ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -133°$. Endlich ist noch zu bemerken, daß E. Schulze und Frankfurt[4]) größere Quantitäten Lecithin aus dem Fett des Herrenpilzes dargestellt haben. Nach Fritsch soll auch Cholesterin vorhanden sein[5]).

12. *Boletus elegans* Schumach.

Der Fettgehalt beträgt 2.52 % der lufttrockenen Substanz (mit 11.55 % H_2O-Gehalt). Das Fett ist dunkel, großenteils fest. Verseifungszahl 176.6, Säurezahl (nach 8wöchentlichem Liegen) 132.5. Ein ergosterinartiger Körper ist vorhanden (Zellner, l. c.).

13. *Boletus luridus* Schaeff.

Das durch Extraktion mit Äther gewonnene Fett, welches auch ein braunes Weichharz enthält, besteht aus einem in der Kälte kristallinisch erstarrenden, fast farblosen Öl, welches einen sehr intensiven, honigartigen Geruch besitzt. Bei der Verseifung wurden Ölsäure, Palmitin-

1) Archiv der Pharmazie (3) 27, S. 193; Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 543.

2) König, Die menschl. Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl., II. Bd., S. 761.

3) l. c. S. 30 ff., 44 u. 46.

4) Landwirtschaftl. Versuchsstationen 1897, S. 307 u. 1897, S. 203.

5) Archiv der Pharmazie (3) 27, S. 193; Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 543.

säure und Glyzerin gefunden. Außerdem ist eine bei 144—145° schmelzende Substanz vorhanden, welche der Ergosteringruppe angehört. Sie kristallisiert in sechsseitigen Täfelchen von schönem Seidenglanze. Vom Cholesterin, dem sie durch ihre äußeren Eigenschaften, den Schmelzpunkt und die Analyse nahe steht, unterscheidet sie sich durch die Kristallform und das Verhalten gegen Reagenzien. Das Fett enthält 62 % freie Fettsäuren (R. Böhm[1]).

14. *Polyporus confluens* A. S.

Dieser Pilz gibt in lufttrockenem Zustand (mit 7.9 % H_2O) 22.8 % seines Gewichtes an Petroläther ab. Dieses Rohfett besteht aber zum großen Teil aus einem rotbraunen, unverseifbaren Körper, welcher auch in Alkohol und Äther löslich ist (vielleicht ein Weichharz). Infolgedessen erscheint die Verseifungszahl sehr klein (76.17), die Säurezahl (aus 8 Wochen altem Fett) beträgt 45.06. Die Fettsäuren des verseifbaren Anteils sind halbfest, blaßgelb, ein ergosterinartiger Körper ist vorhanden (Zellner, l. c.).

15. *Polyporus officinalis* Fr.

Das Fett dieser Spezies ist von J. Schmieder[2]) gründlich untersucht worden. Die Menge des durch Petroläther ausziehbaren Rohfettes beträgt 4—6 % der Trockensubstanz. Das Öl hat eine rötliche oder bräunliche Farbe mit grüner Fluoreszenz und scheidet nach kurzem Stehen einen in Nadeln kristallisierenden Körper aus. Auch ist ein grüngelbes Weichharz vorhanden, welches während der Extraktion am Boden des Extraktionsgefäßes abgeschieden wird. Die Fettlösung kann einfach durch Abgießen davon getrennt werden. Das Fett hat bei 15° das spez. Gewicht 0.919, es ist optisch inaktiv. Seine alkoholische Lösung reagiert stark sauer. Der oben erwähnte kristallisierende Körper wird von Schmieder Agarikol genannt (s. daselbst). Er schmilzt bei 223° und hat die Formel $C_{10}H_{16}O$. Nach Abscheidung desselben wird der flüssige Anteil des Fettes mit Lauge verseift und die Seife ausgesalzen. In der Unterlauge läßt sich kein Glyzerin nachweisen. Während der Verseifung entweicht ein angenehm riechender Körper, der erst durch die Einwirkung von Basen in Freiheit gesetzt wird, da das Fett selbst keinen Geruch besitzt. Er bildet ölige Tröpfchen, deren Menge sehr gering ist. Die wässerige Lösung der Seife gibt an Äther ein Gemenge verschiedener Substanzen ab, deren Trennung nach Schmieder jedoch leicht bewerkstelligt werden kann. Zunächst nämlich kristallisiert aus dem Ätherrückstand ein Körper $C_{26}H_{44}O.H_2O$ aus, der bei 159° schmilzt und der Ergosteringruppe angehört (siehe daselbst). Aus der

1) Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie 19, S. 60.

2) Über Bestandteile des *Polyporus offic.*, Erlangen, Dissertation 1886, S. 25 ff.

Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Alkohol ein Körper vom Schmelzpunkt 50° aus, den Schmieder auf Grund der Analyse für Cetylalkohol erklärt. Das Filtrat von dieser Kristallisation enthält noch zwei kristallisierende Kohlenwasserstoffe, welche durch Kristallisation aus Alkohol voneinander getrennt wurden. Dieselben sind oben eingehender besprochen worden. Es ist dies der einzige bisher bekannte Fall eines Vorkommens von Kohlenwasserstoffen in Pilzfetten und wäre deshalb einer genaueren Untersuchung wert. Nach Abscheidung aller kristallisierbaren Körper bleibt ein roter Rückstand, aus welchem durch Destillation mit Wasserdampf ein stark riechender Körper gewonnen werden kann. Er ist gelblich, ölig, schwimmt auf Wasser und muß Alkoholnatur besitzen, da er erst bei der Verseifung durch seinen eigentümlichen Geruch bemerkbar wird. Die Elementaranalyse ergibt C = 76.55 % und H = 12.90 % (für $C_9H_{18}O$ berechnet sich 76.05 % und H = 12.60 %). Gegen Lackmus ist der Körper indifferent. Der Siedepunkt konnte wegen Mangels an Material nicht bestimmt werden. Der nach der Destillation des obigen Körpers verbleibende Rückstand, welcher rötlich gefärbt ist, gibt bei der Analyse folgende Zahlen: C = 79.35 %, H = 10.82 (die Formel $C_{11}H_{18}O$ verlangt C = 79.39 % und H = 10.90 %). Doch ist die chemische Individualität der Substanz, welche amorph ist, durchaus nicht sichergestellt. Zur näheren Charakterisierung des Körpers versuchte Schmieder durch die Kalischmelze und die Oxydation mit HNO_3 zu Abbauprodukten (Säuren) zu gelangen, doch blieben diese Versuche erfolglos. Die oben erwähnte Seifenlösung, welche mit Äther ausgeschüttelt worden war, wird nun mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt und die freien Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt. Dieselben sind rötlichgelb und flüssig. Es sind mindestens zwei Körper vorhanden; das Na-Salz der einen Säure ist in Wasser viel schwerer löslich als das der andern. Doch gelingt es durch die bewährte Methode der fraktionierten Fällung mit alkoholischem Magnesiumazetat, nur eine Säure in reinem Zustand zu erhalten: von den fünf gewonnenen Fraktionen sind die Magnesiumsalze der ersten vier amorph und zeigen abnehmenden C-, zunehmenden H-Gehalt (75.10—73.71 % C, 10.41 bis 11.0 % H), das Magnesiumsalz der fünften Fraktion ist gut kristallisiert. Die aus dieser Fraktion dargestellte Säure hat die Zusammensetzung: C = 72.11 % und H = 11.39 % und ist entweder mit der Rizinusölsäure identisch oder ein Isomeres derselben (für $C_{18}H_{34}O_3$ berechnet sich C = 72.48 % und H = 11.40 %). Auch die Analyse des Magnesium- und Silbersalzes stimmt auf die angegebene Formel. Die erste der oben erwähnten Fraktionen lieferte eine Säure, welcher Schmieder die Formel $C_{14}H_{24}O_2$ zuerteilt. Die Säure ist flüssig und wurde nicht weiter untersucht. Über das etwaige Vorhandensein von Lecithin macht

Schmieder keine Angabe. Jedenfalls sind die Untersuchungsergebnisse bezüglich des Lärchenschwammfettes deshalb interessant, weil sie zeigen, welch komplizierte Körpergemische bisweilen in den Rohfetten der Pilze vorliegen können. Leider fehlen bisher Angaben über die chemischen Konstanten des Fettes, das in mancher Beziehung von den andern Pilzfetten abweicht.

16. *Hydnum repandum* L.

Fettgehalt 4.65 % (bezogen auf lufttrockene Substanz mit 9.34 % Feuchtigkeit). Das Fett ist ein gelbes Öl mit einer festen, kristallinischen Ausscheidung, einem Körper der Ergosteringruppe. Die Fettsäuren sind gelb, halbfest. Verseifungszahl 191.0, Säurezahl (von 8 Wochen altem Fett) 126.7 (Zellner, l. c.).

17. *Clavaria flava* Fr.

Der Pilz enthält lufttrocken (9.3 % H_2O-Gehalt) etwa 3 % Fett. Dasselbe ist ein blaßgelbes Öl mit einer festen Ausscheidung, bestehend aus einem ergosterinartigen Körper. Die Fettsäuren sind gelblich, flüssig. Verseifungszahl 228.2, Säurezahl (nach 8 wöchentl. Liegen des Pilzpulvers) 122.4 (Zellner l. c.).

18. *Lycoperdon gemmatum* Batsch.

Der Fettgehalt beträgt 1.2 % (bezogen auf Substanz mit 10.18 % Feuchtigkeit). Verseifungszahl 223.2, Säurezahl des 8 Wochen alten Fettes 120.2. Das Fett ist halbfest, blaßgelb. Ein ergosterinartiger Körper ist vorhanden[1]). Die Fettsäuren sind halbfest, blaßgelb (Zellner l. c.).

19. *Tuber cibarium* Sibth.

Der Fettgehalt wird zu 2—3 % angegeben. Nach Riegel[2]) ist das Fett ein grünbraunes Öl von scharfem Geschmack und saurer Reaktion, schwerer als Wasser. Nach Kohlrausch[3]) ist das Fett flüssig, riecht anfangs angenehm, wird aber rasch ranzig. Nähere Daten fehlen.

20. *Polysaccum pisocarpium* Fr.

Das Fett enthält nach K. Fritsch[4]) die Glyzeride der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, sowie einer Säure mit höherem C-Gehalt. Ferner ist auch Cholesterin vorhanden.

21. *Helvella esculenta* Pers.

Der Pilz enthält (völlig getrocknet) nach Kohlrausch[5]) 2.25 % Fett. Dasselbe ist flüssig und hat einen starken, angenehmen Geruch. Cholesterin ist vorhanden. Ob der Körper wirklich mit Cholesterin identisch oder nicht vielmehr ein Körper der Ergosteringruppe ist, ist

1) *Lycoperdon Bovista* enthält auch 2 Alkohole der Ergosteringruppe (s. das.)
2) Jahrb. der Pharmazie 7, S. 225.
3) Zusammensetzung einiger eßbarer Pilze, Dissertation, Göttingen 1867, S. 15.
4) Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 513.
5) l. c. S. 24, 25.

unentschieden. Nach Schrader[1]) ist das Fett dickflüssig, braun, gibt mit NaOH eine feste Seife; auch fand er ein in Alkohol und Äther lösliches, walratartiges Fett (Cholesterin).

22. *Claviceps purpurea* Tul.

Das Fett des Mutterkorns ist eines der am besten untersuchten Pilzfette. Wie bereits erwähnt, ist der Pilz außerordentlich reich an Fett (30—35 %), beim längeren Liegen nimmt der Fettgehalt bis auf 20—22 % ab. Das Fett verschwindet in den peripheren Zellen. Die erste chemische Untersuchung des Fettes rührt von Hermann[2]) her. Er fand in demselben hauptsächlich Olein und Palmitin, auch ein wenig Essigsäure und Buttersäure. Ludwig[3]) erhielt aus 3 kg Mutterkorn 0.25 g Cholesterin (0.008 %). Auch Ganser[4]) fand Cholesterin in kleiner Menge (0.036 %) darin vor. Tanret[5]) entdeckte darin das Ergosterin, welches sich beim Stehen des Öles in feinen Nadeln ausscheidet. Er untersuchte den Körper genauer und stellte einige Derivate desselben dar (siehe Ergosterin). Mjoën[6]) hat die chemischen Konstanten des Mutterkornfettes bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

Verseifungszahl	178.4
Säurezahl	4.85
Jodzahl	71.08
Acetylzahl	62.9
Hehnersche Zahl	96.31
Reichert-Meißlsche Zahl	0.20
Jodzahl der Fettsäuren	75.09
Acetylzahl » »	75.1
mittl. Molekulargewicht der Fettsäuren	306.8
Ferner: spez. Gew. bei 15°	0.9254
Schmelzpunkt der Fettsäuren	39.5—42°.

Was an diesen Zahlen zuerst auffällt, ist die sehr niedrige Säurezahl. Zellner[7]) hat zur Kontrolle die Säurezahl einer 18 Monate alten Fettprobe bestimmt und die Angabe Mjoëns bestätigt. Das Mutterkornfett ist das einzige bis jetzt bekannte Pilzfett, welches keine erhebliche Menge freier Fettsäuren enthält. Bemerkenswert ist auch die hohe Acetylzahl, welche auf einen reichen Gehalt an Oxysäuren hinweist. Ob

1) Schweiggers Journal 33, S. 393.
2) Archiv der Pharmazie 1869.
3) Archiv der Pharmazie 1863, S. 200, 211 u. 1869, S. 36.
4) Archiv der Pharmazie 1870, S. 195.
5) Annales de chimie et physique 1890, S. 289.
6) Archiv der Pharmazie 234, S. 278 (1896).
7) Monatshefte für Chemie 1906, S. 124.

und inwieweit das Mutterkornfett in dieser Hinsicht von den andern Pilzfetten sich unterscheidet, läßt sich vorläufig nicht feststellen, da bisher von keinem derselben eine Acetylzahl bestimmt ist.

23. *Aethalium septicum* L.

Das mit Äther extrahierte Rohfett haben Reinke und Rodewald[1]) untersucht. Es besteht ebenfalls aus einem flüssigen und einem festen Anteil, welcher letztere beim längeren Stehen sich in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln ausscheidet. Dieser Körper, von seinen Entdeckern Paracholesterin genannt, gehört der Ergosteringruppe an. Außerdem ist in kleinerer Menge echtes Cholesterin vorhanden. Die Menge beider Körper beträgt etwa 21 % vom Rohfett. Das letztere enthält ein Terpen, sowie freie flüchtige Fettsäuren (wahrscheinlich Butter- und Capronsäure). Das Fett wird mit Kalilauge verseift und die Seife mit Äther extrahiert. In diesem Extrakt findet sich wieder Paracholesterin und in der Mutterlauge von diesem Cholesterin vor. Die Seife selbst wird mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt, der Destillation unterworfen und das Destillat nochmals einer fraktionierten Destillation unterzogen. Die erste Fraktion liefert beim Aussalzen mit $CaCl_2$ eine ölige Schicht, welche nach Kapronsäure riecht. Diese Säure wurde ins Bariumsalz verwandelt, dessen Eigenschaften mit denen des Bariumkapronats übereinstimmten. Die wässerige Lösung lieferte ein Bariumsalz mit 43.4 % Ba, was auf das Vorhandensein von Buttersäure schließen läßt (buttersaures Barium hat 44.05 % Ba). Die zweite Fraktion ergab ein Bariumsalz mit 47.53 % Ba, woraus auf die Anwesenheit von Propionsäure zu schließen ist (propionsaures Barium enthält 48.41 % Ba). Die dritte Fraktion lieferte ein amorphes, glasig eintrocknendes Bariumsalz. Die nicht flüchtigen Fettsäuren bilden eine braune, halbfeste Masse. Ölsäure scheint in beträchtlicher Menge vorhanden zu sein. Durch starkes Abkühlen werden die festen Fettsäuren zur Kristallisation gebracht und von der Ölsäure durch Abpressen und Umkristallisieren aus Alkohol befreit. Sie dürften ein Gemenge von Stearinsäure mit Palmitinsäure und einer oder mehreren höhermolekularen Fettsäuren sein. Der Fettextrakt enthält Kalzium. Ein Teil der Fettsäuren liegt in Form von Kalziumsalzen vor. Das hängt mit dem hohen Gehalt des Pilzes an $CaCO_3$ zusammen. Extrahiert man den Pilz mit Äther, kocht ihn dann mit verdünnter Salzsäure, wäscht aus und zieht den Rückstand, dessen Ca-Salze nunmehr zersetzt sind, neuerdings mit Äther aus, so erhält man nicht weniger als 5.1 % Fettsäuren (gerechnet auf lufttrockenes, mit Äther schon extrahiertes Material). Ein beträchtlicher Teil der Fettsäuren, welche in andern Pilzfetten frei sind, liegt hier also in Form von

1) Untersuchungen aus dem botan. Laboratorium der Universität Göttingen, 2. Heft, Berlin 1881, S. 16 ff.

Kalziumsalzen vor. Ferner enthält das Fett von Aethalium Lecithin (Nachweis der Glyzerinphosphorsäure nach Hoppe-Seyler) und Glyzerin. Die Menge des letzteren ist aber sehr gering, so daß die Menge der im Rohfett vorhandenen Glyzeride als klein anzusehen ist, während die Hauptmenge der Fettsäuren frei sind. Der lufttrockene Pilz enthält etwa 6 % Rohfett. Die Sporenmasse liefert dagegen nur etwa 1.7 %. Das letztere Fett enthält ebenfalls Paracholesterin, wenig Cholesterin und die Kalziumsalze von Fettsäuren. Freie Fettsäuren und Glyzeride scheinen nur in geringer Menge vorhanden zu sein. Lecithin ist nachgewiesen (0.017 % auf trockene Sporenmasse gerechnet)[1].

So unvollständig die bisher gewonnenen Analysenergebnisse der Pilzfette sind, so läßt sich doch schon mit ziemlicher Sicherheit eine Reihe gemeinsamer, charakteristischer Eigenschaften hervorheben. Es sind dies folgende:

1. Sämtliche Pilzfette sind halbfest und bestehen aus einem öligen und einem kristallisierten Anteil.

2. Der letztere besteht ausschließlich oder großenteils aus Körpern der Ergosteringruppe, welche, soweit bekannt, ganz allgemein in den Pilzfetten vorkommen: bald ist nur eine Substanz dieser Gruppe vorhanden, bald zwei, bisweilen ist außerdem echtes Cholesterin anwesend. Diese Substanzen liegen nicht oder nur zu ganz geringem Teil als wachsartige Ester, sondern hauptsächlich in freiem Zustande vor und scheiden sich bei einigem Stehen des Rohfettes in feinen Nadeln (seltener Blättchen) aus.

3. Alle Pilzfette (mit einer einzigen Ausnahme: Claviceps) haben eine sehr hohe Säurezahl, enthalten also reichlich freie Fettsäuren. In jugendlichen Entwicklungszuständen ist dieser Gehalt an freier Fettsäure relativ gering, er nimmt aber mit fortschreitender Entwicklung des Pilzkörpers zu und vergrößert sich auch noch, wenn man die Pilze trocknet und in diesem Zustand längere Zeit aufbewahrt. Durchschnittlich scheinen 50—75 % des Fettes zu Ende des Spaltungsvorganges verseift zu sein; eine vollständige Spaltung ist bisher noch nicht beobachtet worden, wäre auch in Anbetracht des Umstandes, daß hier zweifellos ein fermentativer Prozeß vorliegt, von vornherein nicht wahrscheinlich. Welcher Art die Pilzfette zur Zeit ihrer Bildung sind, läßt sich vorläufig nicht sagen, wahrscheinlich bestehen sie doch vorzugsweise aus Glyzeriden, denn die Annahme, daß die Fettsäuren ursprünglich an die Alkohole der Ergosteringruppe gebunden seien, wird durch die schwierige Verseifbarkeit solcher wachsartiger Ester und besonders durch die geringe, für die Esterfizierung der vorhandenen Fettsäuren durchaus nicht ausreichende Menge der Ergosterinalkohole unwahrscheinlich.

---

1) Loew, Pflügers Archiv 22, S. 64 (1880).

4. Entsprechend der hohen Säurezahl kann der Gehalt an Glyzerin nur ein geringer sein, was mit der Beobachtung übereinstimmt. In einem Falle (*Polyporus officinalis*) konnte überhaupt kein Glyzerin aufgefunden werden.

5. Von den nicht flüchtigen Fettsäuren sind Palmitinsäure und Ölsäure wohl ziemlich allgemein verbreitet, von flüchtigen Essigsäure und und Buttersäure; doch scheinen auch mehrfach besondere, für die betreffende Pilzspezies eigentümliche Fettsäuren vorzukommen.

6. Die Pilzfette sind phosphorhaltig; dieser Phosphorgehalt erklärt sich durch die Anwesenheit von Lecithin, welches bisweilen in erheblicher Menge aufgefunden wurde.

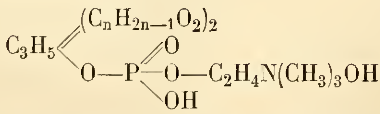
In biochemischer Hinsicht ist zu bemerken, daß die Verteilung der Fette während des Lebensprozesses keine gleichmäßige ist. Freilich liegen hierüber nur wenig genauere Angaben vor. Nach den Untersuchungen von Margewicz[1]) ist bei *Boletus*-Arten der Fettgehalt der jungen Hymenialpartien bedeutend größer wie im Stiel und im oberen Teil des Hutes:

	Stiel	Hymenium	oberer Teil des Hutes	
Boletus scaber Bull.	3.51 %	5.81 %	4.07 %	Fett auf Trockensubstanz gerechnet.
» *edulis* Bull.	4.41 »	7.97 »	5.82 »	
» *aurantiacus* Schaeff.	6.32 »	8.53 »	4.79 »	

Die Fettbildung der Pilze ist noch wenig studiert. Ob auch hier wie bei höheren Pflanzen derselben eine Anreicherung der Organe mit Mannit und Kohlenhydraten vorausgeht, ist nicht festgestellt. Die Angabe Belzungs[2]), daß unreifes Mutterkorn Stärke enthält, welche später verschwindet, erklärt sich wohl daraus, daß anfänglich noch Stärkekörner, aus der ursprünglichen Samenanlage (Fruchtknoten) herrührend, sich vorfinden. Über die Umwandlungen der Pilzfette während des Lebensprozesses und während des Ruhezustandes siehe unten bei den Fermenten.

4. Lecithine.

Diese Körper, welche der Formel



entsprechen, sind in den Pilzen, wie es scheint, ziemlich allgemein verbreitet. Sie können aus dem mit Petroläther oder Äther gewonnenen

1) Just, Botan. Jahresber. 1885, I, S. 85.

2) Just, Botan. Jahresber. 1890, II, S. 312.

Extrakt isoliert werden, doch geschah dies bisher nicht, man begnügte sich in vielen Fällen mit dem qualitativen oder quantitativen Nachweis des Phosphors im Fett, welcher allerdings ein verläßliches Kriterium ist, daß Lecithine vorhanden sind. Übrigens sind auch in einigen Fällen ihre charakteristischen Spaltungsprodukte: Cholin und Glyzerinphosphorsäure direkt nachgewiesen. Lecithine wurden bisher gefunden in *Amanita muscaria* L., *Lactarius vellereus* Fr., *L. piperatus* L., *Psalliota campestris* L., *Boletus edulis* Bull., *Polysaccum pisocarpium*[1]) und *Aethalium septicum* L. (siehe Fette 1, 5, 6, 7, 11). Für *Psalliota* geben Schulze und Frankfurt[2]) 0.32 %, für *Boletus* 1.94 % an. Auch in Hefen und Schimmelpilzen findet sich Lecithin. Ein Spaltungsprodukt desselben, das Cholin, ist mehrfach in Pilzen aufgefunden worden. Da das Lecithin durch Bakterien[3]) hydrolytisch gespalten werden kann, so ist es nicht ausgeschlossen, daß auch die höheren Pilze ein Ferment enthalten, durch welches das Lecithin verseift wird, wobei Cholin abgeschieden wird (siehe Cholin).

5. Cholesterin und die Körper der Ergosteringruppe.

Wie bereits erwähnt, sind hochmolekulare Alkohole, welche dem Cholesterin nahe stehen, allgemein in den Pilzen verbreitet. Sie finden sich meist in freiem Zustande vor, und zwar, wie es scheint, reichlicher in den Fruchtkörpern wie in den Mycelien. Sie kristallisieren aus den mittels Äther oder Petroläther gewonnenen Extrakten freiwillig aus. Handelt es sich um eine möglichst quantitative Gewinnung dieser Körper, so verfährt man am besten folgendermaßen: der getrocknete und zerkleinerte Pilz wird mit siedendem Petroläther erschöpft, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand kristallisieren gelassen. Die feste Substanz, welche außer den cholesterinartigen Alkoholen auch noch feste Fettsäuren enthalten kann, wird abgesaugt und aus Alkohol, der etwas Ätzkali gelöst enthält, umkristallisiert. Der flüssige Anteil des Petrolätherextraktes wird mit alkoholischem Kali verseift, die Seife eingedampft und mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem ätherischen Extrakt kristallisiert dann eine weitere Portion der gesuchten Substanz heraus. Die weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus reinem Alkohol, Äther oder Essigester erfolgen. Sind jedoch, wie bereits einige Male beobachtet wurde, die so erhaltenen Körper nicht einheitlich, sondern Gemische zweier einander sehr ähnlicher Substanzen der Ergosteringruppe, dann

1) Fritsch, Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 543.
2) Czapek, Biochemie der Pflanzen, I, S. 161 (1905).
3) Ebenda S. 162.

gestaltet sich die Trennung derselben sehr schwierig und läßt sich nur durch mühsame fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, Chloroform, Essigester, Äther oder Benzol-Alkoholgemisch durchführen.

Im folgenden sollen zuerst die bisher bekannten Körper dieser Gruppe besprochen werden, soweit sie einigermaßen chemisch charakterisiert sind.

1. Cholesterin $C_{27}H_{44}O + H_2O$.

In der Literatur finden sich mehrfach Angaben über das Vorkommen des tierischen Cholesterins in Pilzen, wie bereits bei Besprechung der Pilzfette erwähnt wurde. Es soll in *Cantharellus cibarius* Fr., *Boletus edulis* Bull., *Helvella esculenta* Pers., *Polysaccum pisocarpium* Fr., im Mutterkorn und *Aethalium septicum* L. vorkommen[1]. Wenn nun auch die Anwesenheit von Cholesterin in Pilzen von vornherein gar nicht unwahrscheinlich ist, da ja Stoffe, welche vorzugsweise dem tierischen Organismus eigen sind, mehrfach in Pilzen angetroffen wurden, so muß doch bemerkt werden, daß der chemische Nachweis meist kein derartiger ist, daß eine Verwechslung mit den sehr ähnlichen Körpern der Ergosteringruppe ausgeschlossen, und die Identität des Cholesterins völlig sichergestellt erscheint. Namentlich ältere Angaben sind mit Vorsicht aufzunehmen.

Bezüglich der Eigenschaften des Cholesterins kann wohl auf die chem. Handbücher (z. B. Beilstein) verwiesen werden.

2. Agaricin wurde aus dem Champignon (*Psalliota campestris* L.) isoliert[2], indem der Pilz mit Äther ausgezogen und der kristallinische Rückstand aus Alkohol umkristallisiert wurde. Gobley gibt an, daß der Körper glimmerartige Blättchen bildet, die bei 148—150° schmelzen. Auch Boudier[3] fand diesen Stoff im Champignon[4]. Nach Hofmann[5] liegt indes sein Schmelzpunkt höher (bei 160°), das optische Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -117°$ (siehe Fett von *Psalliota*).

3. Körper aus *Cantharellus cibarius* Fr. Darstellung siehe oben S. 27. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°, das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -124.2°$.

4. Körper aus *Boletus luridus* Schaeff. Nach Böhm[6] erhält man aus dem Ätherextrakt, der einen roten Sirup bildet, bei einigem Stehen Kristalle, welche, aus Alkohol umkristallisiert, bei 144—145° schmelzen;

---

1) Siehe bei den Pilzfetten.

2) Journal de pharmacie (3) 29, S. 81.

3) Die Pilze, Berlin 1867, S. 73, auch S. 64, 70 u. 76.

4) Nach Boudier (l. c.) soll derselbe Körper in *Amanita bulbosa* und *muscaria*, sowie in *Boletus edulis* vorkommen. Man sehe diesbezüglich bei den genannten Arten nach.

5) l. c. S. 39.

6) Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie 19, S. 60.

es sind sechsseitige Täfelchen mit 2 gegenüberliegenden abgeschnittenen Ecken. Die Zusammensetzung ist im Mittel von 2 Analysen 83.49 % C und 11.22 % H, entsprechend der Formel $C_{26}H_{44}O$ (mit 83.87 % C und 11.82 % H). Gibt die Hesse-Salkowskische Reaktion sowie das Ergosterin. Aus 8 kg Pilzpulver wurden 15 g der Substanz erhalten.

5. Körper aus *Boletus edulis* Bull.

Die Gewinnung geschah nach der allgemeinen Methode. Hofmann[1]) gibt folgende Eigenschaften an: aus Alkohol dünne, seidenglänzende Blättchen, aus Äther feine Nadeln. Der Körper löst sich auch in $CHCl_3$, Azeton, Benzol und CS_2. Am leichtesten ist er in Chloroform löslich[2]). Schmelzpunkt 160°, optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 132.3-133°$. Chemische Zusammensetzung C = 83.31—83.91 %, H = 11.92—12.14 %, (für die Formel $C_{26}H_{44}O$ ist C = 83.87 % und H = 11.85 %). Die Zusammensetzung scheint also der des Cholesterins und Paracholesterins sehr nahe zu stehen. Zum Unterschied von Paracholesterin gelingt die Herstellung eines Benzoesäureesters nicht. Das Gleiche scheint beim Ergosterin der Fall zu sein. Hingegen war es möglich, den Essigsäureester zu gewinnen, indem der Körper mit der stöchiometrischen Menge Essigsäureanhydrid etwa 6 Minuten auf 120° erhitzt und die erstarrte Schmelze zur Entfernung des unveränderten Ausgangsproduktes mit kaltem Äther behandelt wird. Das Azetat bildet silberglänzende, dünne Blättchen, welche bei 148° schmelzen. Der Zimtsäureester wird dargestellt, indem man äquimolekulare Mengen von Zimtsäurechlorid und der Substanz auf 60° erhitzt, worauf die Temperatur durch die Reaktionswärme bis 130° steigt. Die erstarrte Schmelze wird gepulvert, mit kaltem Äther ausgezogen, um unverändertes Ausgangsmaterial zu beseitigen, und sodann in siedendem Äther gelöst. Zu dieser Lösung wird dann so lange absoluter Alkohol zugesetzt, bis eine Trübung eintritt. Es kristallisiert sodann langsam der Zimtsäureester aus, welcher große, dünne, farblose, fettig anzufühlende Blättchen vom Schmelzpunkt 170° bildet. Diese Kristalle wurden kristallographisch untersucht (l. c. S. 42). Hofmann versuchte noch andere Derivate des Körpers darzustellen, doch gelang es ihm mit den beim Cholesterin angewandten Methoden weder das Chlorid, noch den ungesättigten Kohlenwasserstoff zu erhalten. Über die Farbenreaktionen siehe unten.

6. Körper aus *Polyporus officinalis* Fr.

Die Gewinnung des Körpers ist bereits bei der Besprechung des Fettes erwähnt worden. Er ist nach Schmieder[3]) in Äther leicht lös-

---

1) Über die chem. Bestandteile einiger Pilze, Dissertation, Zürich 1901, S. 30 ff.

2) 1 Teil Substanz löst sich in 51.8 Teilen Chloroform, 61.35 Teilen Äther, 227.27 Teilen Alkohol.

3) Über Bestandteile des *Polyporus offic.*, Dissertation, Erlangen 1886, S. 35.

lich, ebenso in Chloroform, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, kristallisiert in perlmutterglänzenden, sich fettig anzufühlenden Blättchen ohne Geruch und Geschmack vom Schmelzpunkt 159°. Die Analyse ergab C = 80.18 %, H = 11.36 % (berechnet für $C_{26}H_{44}O + H_2O$; C = 80.00 %, H = 11.97 %). Leider konnte das spezifische Drehungsvermögen wegen Mangels an Material nicht bestimmt werden. Schmieder hält den Körper für identisch mit dem Caulocholesterin (Caulosterin). Farbenreaktionen siehe unten.

7. Körper aus *Lycoperdon Bovista* L.

Bamberger und Landsiedl[1]) haben aus obigem Pilz zwei dem Ergosterin sehr ähnliche Körper isoliert, indem sie den alkoholischen Auszug durch Destillation vom Alkohol befreiten und den Rückstand mit Äther extrahierten. Aus der heißen ätherischen Lösung schied sich beim Erkalten und teilweisen Verdunsten eine aus Nadeln bestehende Kristallmasse aus; durch mühsame, fraktionierte Kristallisation aus Äther, Essigester und Alkohol gelang es schließlich, zwei Körper von konstantem Schmelzpunkt zu isolieren; der eine hatte den Schmelzpunkt 158—159°, der andere 163.5—164°. Beide Körper kristallisieren aus Äther in langen, gestreiften Nadeln, welche in heißem Äther und Chloroform leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Versetzt man die warme ätherische Lösung mit etwa $^1/_2$ Volumen Alkohol, so scheiden sie sich beim langsamen Erkalten und Verdunsten in schönen Nadeln aus. Aus heißem Alkohol erhält man dünne, rhombische Blättchen, welche bei dem ersten Körper langgestreckt, beim zweiten ziemlich gleich lang und breit sind.

8. Auch aus *Scleroderma aurantium* Vaill. haben Bamberger und Landsiedl[2]) zwei Körper dieser Gruppe isoliert. Die Peridien dieses Pilzes wurden mit Petroläther extrahiert; beim Abdampfen des Lösungsmittels schieden sich die Substanzen kristallisiert aus. Das Kristallgemisch wurde zuerst aus Aceton, dann aus Chloroform umkristallisiert. Der in Chloroform schwer lösliche, zuerst auskristallisierende Anteil wurde wiederholt aus Chloroform und Aceton umkristallisiert und so rein erhalten. Er bildet klare, rektanguläre Kristallblättchen, welche in der offenen Kapillare zwischen 176—184° schmelzen, im geschlossenen Kapillarrohr bei 185° sintern und bei 188° schmelzen. Die Substanz ist leicht in Äther und heißem Benzol, schwerer in kaltem Benzol löslich und gibt die Liebermannsche und Liebermann-Burchardsche Reaktion. Die Analyse ergibt C = 79.50 % und H = 11.02 % entsprechend der Formel $C_{22}H_{36}O_2$ (79.43 % C und 10.94 % H). Die Substanz war über H_2SO_4 getrocknet, ein eventueller Wassergehalt wurde nicht bestimmt. Aus den Mutterlaugen dieser Substanz ließ sich durch einen

1) Monatshefte für Chemie 1905, S. 646.

2) Monatshefte für Chemie 1906, S. 963.

mühsamen Kristallisationsprozeß (aus Azeton, Alkohol, Äther und Benzol) noch eine zweite Substanz isolieren, welche aus einem Gemisch von zwei Volumen Aceton und einem Volumen Alkohol in schiefen, sechsseitigen Tafeln, aus Äther in dünnen Nadeln kristallisiert und in der geschlossenen Kapillare bei 196—197° schmilzt. Sie gibt ebenfalls die Liebermannsche und Liebermann-Burchardsche Reaktion Ihre Zusammensetzung ist C = 79.25 % und H = 10.80 %, entsprechend der Formel $C_{21}H_{34}O_2$ (mit C = 79.16 % und H = 10.78 %).

9. Ergosterin.

Wurde im Fett des Mutterkorns (s. daselbst) von Tanret[1]) entdeckt und nach der oben erwähnten Methode isoliert. Die Reinigung erfolgte durch Kristallisation aus Alkohol. Es kristallisiert aus Äther und Petroläther in feinen Nadeln ohne Kristallwasser, aus Alkohol in rhombischen Blättchen, welche ein Molekül Kristallwasser enthalten, das im Vakuum oder bei 110° weggeht. Dabei findet aber Gelbfärbung der Substanz statt, welche sich schon beim Liegen an der Luft, viel rascher bei höherer Temperatur unter Bräunung oxydiert. Das Ergosterin ist nach der Formel $C_{26}H_{40}O + H_2O$ zusammengesetzt. Über Schwefelsäure verliert die kristallisierte Substanz 2.54 %, im Vakuum auf 110° erwärmt, noch 2.26 % H_2O, im ganzen also 4.8 % (gegen 4.68 % der Theorie). Die Analyse des getrockneten Ergosterins ergab im Mittel von drei Analysen 84.71 % C und 11.17 % H, während die Formel $C_{16}H_{40}O$ 84.78 % C und 10.86 % H verlangt. Erhitzt man die Substanz an der Luft auf 100° (wobei Gelbfärbung eintritt), so ergeben sich andere Zahlen, und zwar C = 83.52 % und H = 11.17 %.

Das Ergosterin ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Äther $CHCl_3$ und Essigester, sowie in heißem Petroläther. Schmelzpunkt 154°, Siedepunkt bei 20 mm Hg 185°. Eine Lösung von 1 g Ergosterin in 30 ccm $CHCl_3$ zeigt ein Drehungsvermögen von — 7.5°. Daraus $[\alpha]_D =$ — 114°. Dichte 1.040.

Von Alkalilösung wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen. Es ist ein einatomiger Alkohol. Dies wird durch die Bildung der Ester bewiesen, welche Tanret dargestellt hat: 1. der Ameisensäureester $C_{27}H_{40}O_2$ (gef. C 81.90 %, H = 10.30 %), welcher bei 154° schmilzt, und dessen optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D =$ — 93.4° ist. Er kristallisiert in Blättchen, ist löslich in 26 Teilen kalten, 11 Teilen siedenden Äthers. 2. Der Essigsäureester $C_{28}H_{42}O_2$ (gef. C = 81.59 %, H = 10.47 %), welcher durch Kochen des Ergosterins mit Essigsäureanhydrid dargestellt wird, in Wasser unlöslich, in 95 % Alkohol schwer (ein Teil in

[1]) Annales de chimie et physique 1890, S. 289; Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 421.

150 Teilen 95 %igen Alkohols), in Benzol leicht, in 27 Teilen kaltem, 16 Teilen heißen Äthers löslich ist, schön perlmutterglänzende Blättchen bildet, bei 169—176° schmilzt und linksdrehend ist $[\alpha]_D = -80°$). 3. Der Buttersäureester $C_{30}H_{46}O_2$ (gef. C = 82.40 %, H = 10.80 %), welcher in Äther sehr leicht löslich ist, aus dieser Lösung durch Zusatz von Alkohol kristallinisch gefällt wird, geruchlos ist, den Schmelzpunkt 95° und das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -57°$ besitzt. Die für die Cholesterine charakteristische Benzoylverbindung ist bisher nicht dargestellt.

Rauchende Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe, rauchende Salpetersäure mit rotbrauner Farbe unter Bildung von Stickoxyden.

Ottolenghi[1]) stellte das Ergosterin nach dem Bömerschen Verfahren[2]) her und gewann dabei noch aus dem Mutterkorn einen andern Körper mit dem Schmelzpunkt 60—61°, welcher weiße Flocken bildet und in chemischer Beziehung noch unerforscht ist. Er bestätigt im allgemeinen die Angaben Tanrets und gibt an, daß das Ergosterin aus Alkohol-Äthermischung in glänzenden Kristallen, aus $CHCl_3$ oder Äther allein in langen, dünnen, monoklinen Nadeln kristallistiert und über 100° sich gelbbraun färbt. Die Analyse und die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Azetylderivates, welches den Schmelzpunkt 165° und das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -89.5°$ haben soll, führen für das Ergosterin selbst zur Formel $C_{24}H_{40}O + H_2O$ (oder weniger wahrscheinlich $C_{25}H_{42}O + H_2O$). Danach wäre das Ergosterin ein niedrigeres Homologes des Cholesterins. Farbenreaktionen siehe unten.

Nach verschiedenen Angaben dürfte das Ergosterin in seinem Vorkommen nicht auf das Mutterkorn beschränkt sein. Gerard behauptet mit Sicherheit die Identität des im *Lactarius piperatus* L. von ihm aufgefundenen Körpers mit Ergosterin insbesondere auf Grund des Schmelzpunktes und des optischen Drehungsvermögens (siehe Pilzfette 6).

Zellner[3]) hat aus dem Fliegenpilz ebenfalls einen Körper isoliert, welchen er mit Ergosterin identifizieren zu dürfen glaubte. Die Löslichkeitsverhältnisse, die Eigenschaft, aus Alkohol in kristallwasserhaltigen Blättchen, aus Äther und Petroläther in feinen Nadeln zu kristallisieren, der Schmelzpunkt und die Farbenreaktionen stimmen mit den entsprechenden Eigenschaften des Mutterkornergosterins vollkommen überein. Außerdem wurde durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Azetylprodukt erhalten, welches bei 169° unscharf schmilzt, im Aussehen und Löslichkeit mit dem von Tanret beschriebenen Körper auf-

1) Atti della R. Accademia dei Lincei, Roma (5) 14, II, 697 ff.; Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 541.

2) Chem. Zentralblatt 1898, I, S. 466.

3) Monatshefte für Chemie 1905, S. 264.

fallend übereinstimmt und bei der Analyse folgende Zahlen ergab: $C = 81.69\%$, $H = 10.51\%$ (die Formel $C_{28}H_{42}O_2$ verlangt $C = 81.95\%$, $H = 10.24\%$). Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, welche am besten aus Alkohol-Benzolgemisch kristallisiert werden. Indessen scheint aus neueren Versuchen hervorzugehen, daß der von Zellner dargestellte Körper nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier sehr ähnlicher Substanzen ist, und damit ist auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß auch das Tanretsche Ergosterin keine einheitliche Substanz ist.

10. Paracholesterin.

Diese Substanz haben Reinke und Rodewald[1]) aus *Aethalium* in ähnlicher Weise gewonnen, wie eingangs angegeben, nur daß sie statt Petroläther gewöhnlichen Äther zur Extraktion benutzten. Das gleichzeitig vorhandene gewöhnliche Cholesterin bleibt beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol in den ersten Mutterlaugen zurück. Das Paracholesterin kristallisiert aus Alkohol in kristallwasserhaltigen Blättchen, welche das Wasser bereits über H_2SO_4 im Exsikkator abgeben. Auch aus Äther kristallisiert es bisweilen in Blättchen, gewöhnlich aber in seideglänzenden Nadeln, ebenso aus $CHCl_3$. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 134—135° und erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird nach links gedreht, und zwar ist $[\alpha]_D = -27.24$—28.88°. Die Analyse ergibt 4.6% Kristallwasser (bei 106—108° bestimmt). Die trockene Substanz enthält 83.53% C und 12.49% H (der Wasserstoffgehalt wurde etwas hoch gefunden, da noch ein Rest von Kristallwasser vorhanden gewesen sein dürfte) entsprechend der Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$ und ist also dem gewöhnlichen Cholesterin isomer oder ein ihm nahestehendes Homologes (da die Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung sehr gering sind). Der Benzoesäureester des Paracholesterins wurde erhalten, indem gleiche Gewichtsteile Paracholesterin und Benzoesäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 36 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Na_2CO_3-Lösung behandelt, um die Benzoesäure zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen und mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende Ester wurde durch Kristallisation aus Äther gereinigt. Er bildet dünne, glänzende, rechteckige Tafeln vom Schmelzpunkt 127—128°. Die Analyse ergibt $C = 83.46\%$ und $H = 10.56$ (während die Formel $C_{26}H_{43}O.C_7H_5O$ $C = 83.19\%$ und $H = 10.08\%$ verlangt). Der Körper löst sich leicht in Äther und $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol, leichter in siedendem. Über die Farbenreaktionen des Paracholesterins siehe unten.

1) Liebigs Annalen, Bd. 207, S. 229 (1881). Siehe auch Fett des *Aethalium septicum*.

11. Ein Körper aus *Penicillium glaucum*[1]) sei zum Vergleich noch hier angeführt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135°, $[\alpha]_D = -143.3°$.

Cholesterin, die Phytosterine und die Körper der Ergosterinreihe geben eine Reihe von Farbenreaktionen, auf welche nun näher eingegangen werden soll. Zum Vergleich ist auch das aus Phanerogamen (Lupinen) dargestellte Phytosterin mit aufgenommen.

1. Die feste Substanz wird mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt:

Cholesterin, löst sich unvollständig und färbt sich gelbbraun, beim Verdünnen mit H_2O entsteht eine weiße oder sehr schwach grünliche Färbung.

Phytosterin, färbt sich rot und gibt auf Wasserzusatz einen grünen Niederschlag.

Ergosterin, löst sich in H_2SO_4, verhält sich wie Phytosterin,

Paracholesterin, ebenso,

Körper aus *Boletus edulis*, ebenso,

Körper aus *Polyporus officinalis*, ebenso,

Körper aus *Lycoperdon Bovista*, Lösung gelbbraun, auf Zusatz von H_2O ein grüner Niederschlag.

Gerards[2]) Behauptung, daß sich die tierischen Cholesterine mit H_2SO_4 gelb färben und beim Verdünnen mit Wasser eine weiße Trübung geben, während die pflanzlichen sich mit H_2SO_4 rot färben und beim Verdünnen einen grünen Niederschlag liefern, scheint sich zu bewahrheiten. Indes gibt Hofmann[3]) an, daß die Färbung der H_2SO_4 sehr von der Konzentration abhängig ist, stärkere Lösungen sind bei allen Präparaten purpurn, beim Verdünnen werden sie gelb. Die Grünfärbung beim Verdünnen mit Wasser gibt ein besseres, wenn auch kein ganz verläßliches Merkmal zur Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Cholesterinkörpern.

2. Reaktion von Hesse-Salkowski[4]).

Man bereitet eine konzentrierte Lösung der Substanz in Chloroform, schüttelt dieselbe mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und läßt hierauf die beiden Flüssigkeiten sich scheiden.

Cholesterin. $CHCl_3$-Lösung in einigen Minuten blutrot, die H_2SO_4 hell bräunlichgelb. Beim Verdünnen mit Wasser wird die letztere milchig trübe, während die $CHCl_3$-Schicht sich kaum merklich grün färbt.

---

1) Tanret, Comptes rendus 114, S. 1544; Chem. Zentralblatt 1892, II, S. 287.

2) Journal de chimie et pharmacie 6, I, S. 601.

3) l. c. S. 35.

4) Liebigs Annalen 211, S. 283 (1878); Zeitschrift für analyt. Chemie 11, S. 443.

Ergosterin. $CHCl_3$-Lösung fast farblos, die H_2SO_4 bräunlich. Wenn viel Substanz genommen worden war, färbt sich beim Eindampfen der $CHCl_3$-Lösung der geringe Rückstand violett.

Paracholesterin. $CHCl_3$-Lösung gelblichbraun, wird nach längerem Stehen blau, endlich violett, die Schwefelsäure färbt sich braun mit grüner Fluoreszenz.

Körper aus *Boletus edulis* Bull. $CHCl_3$-Lösung farblos oder schwach bläulich, H_2SO_4 bräunlich.

Körper aus *Polyporus officinalis* Fr. $CHCl_3$-Lösung rot, H_2SO_4 braun mit grüner Fluoreszenz.

Körper aus *Lycoperdon Bovista* L. $CHCl_3$-Lösung farblos, H_2SO_4 bräunlich. Mit Wasser eine grüne Ausscheidung, welche sich in $CHCl_3$ mit grüner Farbe löst; H_2SO_4 milchig getrübt. Die $CHCl_3$-Lösung färbt sich mit einem Tropfen NH_3-, NaOH- oder Na_2CO_3-Lösung hellrotbraun.

3. Gerardsche Reaktion 1[1]. Wie bei 2., nur wird statt $CHCl_3$ CCl_4 verwendet. Die Schwefelsäure hat die Dichte 1.76.

Cholesterin. CCl_4-Lösung schwach rötlichgelb, H_2SO_4 farblos, milchig getrübt.

Körper aus *Lycoperdon Bovista* L. CCl_4-Lösung gelbrot, dann himbeerrot, nach einer Stunde violett, grünlich, endlich gelb, die H_2SO_4 färbt sich bräunlichgelb und behält diese Farbe.

4. Gerardsche Reaktion 2. Man löst die Substanz in Schwefelkohlenstoff und setzt H_2SO_4 vom spez. Gewichte 1.76 zu.

Cholesterin. Gelbe Lösung, welche durch Wasser milchig gefärbt, beim längeren Stehen farblos wird.

Phytosterin. Rote Lösung, welche auf Zusatz von Wasser grün wird. Die grüne Substanz löst sich im Schwefelkohlenstoff.

Ergosterin. Verhält sich ebenso.

Paracholesterin, desgleichen. Die Reaktion soll nach Gerard für die Ergosterine spezifisch sein.

5. Liebermann-Burchardsche Reaktion[2].

Man löst eine kleine Menge Substanz in $CHCl_3$ oder CCl_4, fügt Essigsäureanhydrid zu und setzt sodann ein paar Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Reaktion gelingt ebenso, wenn man direkt die feste Substanz mit ein paar Tropfen Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 behandelt (Liebermannsche Reaktion). Alle Körper der Cholesteringruppe verhalten sich diesem Reagens gegenüber sehr ähnlich: sofort oder nach kurzer Zeit tritt eine blutrote oder violette Färbung ein, welche rasch

---

1) Journal de chimie et pharmacie 6, I, S. 601.

2) Beiträge zur Kenntnis der Cholesterine, Rostock 1889; Berl. Berichte 1885, S. 1803.

durch Blau in Smaragdgrün übergeht. Die letztere Färbung bleibt dann längere Zeit bestehen.

6. Gerardsche Reaktion 3. Man löst die Substanz in $CHCl_3$ und setzt hierauf Benzoesäureanhydrid und konzentrierte H_2SO_4 zu.

Cholesterin färbt sich zunächst zitronengelb, dann rot, die $CHCl_3$-Schicht setzt sich blutrot ab, nach 24 Stunden wird die Lösung violett, die Schwefelsäure braun mit grüner Fluoreszenz.

Ergosterin färbt sich zunächst blutrot, die $CHCl_3$-Schicht setzt sich gelbbraun gefärbt ab und entfärbt sich nach 24 Stunden, die H_2SO_4 färbt sich braun mit schwacher Fluoreszenz.

Paracholesterin,
Körper aus *Boletus edulis* Bull., } verhalten sich ähnlich.

Auch diese Reaktion soll für die Ergosterine charakteristisch sein.

7. Hirschsohnsche Reaktion[1]). Man gibt etwas der zu prüfenden Substanz in eine konzentrierte Auflösung von Trichloressigsäure in Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.12. Ottolenghi fügt zu zehn Tropfen einer Lösung von neun Teilen Trichloressigsäure in einen Teil Wasser ca. 1 mg des zu prüfenden Körpers.

Cholesterin. In einigen Minuten wird die Substanz rötlichgelb, nach $^1/_2$ Stunde blutrot, nach 5—6 Stunden lila.

Ergosterin. Nach 1 Stunde blaßviolett, nach 12 Stunden mehr rot. Beim Kochen tritt sogleich die tiefere Färbung ein.

Körper aus *Lycoperdon Bovista* L. In wenigen Minuten gelbe bis bräunlichgelbe Färbung, die nach mehreren Stunden in Blutrot übergeht.

8. Reaktion von Tschugaew[2]). Man löst die Substanz in Essigsäureanhydrid, fügt Azetylchlorid und ein Körnchen $ZnCl_2$ hinzu.

Cholesterin. Reagiert in der Kälte nicht, gibt beim Erwärmen eine eosinartige Färbung.

Ergosterin. Färbung zuerst rosa, dann hellgrün, zuletzt gelbbraun mit gelbgrüner Fluoreszenz. Beim Kochen geht diese Reaktion sogleich vor sich.

9. Neuberg-Rauchwegersche Reaktion. Man löst die Substanz in absolutem Alkohol, fügt einige Tropfen einer δ-Methylfurfurollösung und das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure zu. Es bildet sich an der Trennungsschicht ein roter Ring, und nach dem Mischen und Abkühlen färbt sich die ganze Flüssigkeit rot. Im Spektroskop zeigt sich ein deutlicher Absorptionsstreifen im Grünblau. Diese Reaktion zeigen Cholesterin, Phytosterin und Ergosterin in gleicher Weise.

---

1) Pharmazeut. Zentralhalle 43, S. 357; Chem. Zentralblatt 1902, II, 479.

2) Zeitschr. für angewandte Chemie 1900, Nr. 25.

10. Schiff-Machsche Reaktion[1]). Man dampft eine kleine Menge der Substanz mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure und 1 ccm Eisenchloridlösung zur Trockene ein und behandelt mit Wasser. Der Rückstand färbt sich rotviolett bis blauviolett. Diese Reaktion gibt das Cholesterin und das Ergosterin.

11. Schiffsche Reaktion[1]). Etwas Ergosterin auf dem Platinblech, mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet und eingedampft, hinterläßt einen gelben Fleck, der sich mit Ammoniak rot färbt. Nachheriger Zusatz von fixem Alkali bewirkt keine Farbenänderung (Unterschied von Harnsäure).

12. Gelbfärbung im Licht.

Cholesterin. Färbt sich.

Ergosterin. Färbt sich langsam.

Körper aus *Lycoperdon Bovista*. Färbt sich nicht.

Wie aus dem Vorausgehenden ersichtlich, ist die Zahl der Farbenreaktionen auf die Körper der Cholesteringruppe nicht gering, trotzdem dürfte eine sichere Unterscheidung der tierischen und pflanzlichen Cholesterine auf Grund der Farbenreaktionen kaum möglich sein, noch weniger eine solche der Phytosterine und der in den Pilzen vorhandenen Ergosterine. Sowohl Hofmann[2]) wie Ottolenghi[3]) geben an, daß die von Tanret und Gerard (s. o.) als für die Ergosterine charakteristisch bezeichneten Reaktionen auch bei andern Phytosterinen und Cholesterinen mehr oder weniger deutlich auftreten, nur die Intensität der Färbungen ist verschieden.

In der umstehenden Tabelle sind die sämtlichen, bisher bekannten Körper der Ergosteringruppe mit ihren Konstanten, soweit solche bekannt sind, zusammengestellt.

Leider gibt die Tabelle nur ein sehr lückenhaftes und verworrenes Bild der Ergosteringruppe. Es ist sehr wenig wahrscheinlich, daß die aus den verschiedenen Pilzspezies hergestellten Substanzen alle verschiedene chemische Individuen darstellen; es scheint vielmehr, daß mehrere dieser Körper Gemische von zwei oder mehreren einander in ihren Eigenschaften sehr nahestehenden Substanzen sind, deren Trennung noch nicht durchgeführt ist. Ihre chemische Zusammensetzung ist sehr ähnlich, vielleicht sind sie einander nahestehende Homologe, vielleicht auch, da, soweit bekannt, sämtliche Körper der Gruppe die Ebene des polarisierten Lichtes drehen, teilweise sterisch isomer. Soweit sich nach dem bisher gewonnen Tat-

---

1) Schiff, Liebigs Annalen 115, S. 313; Mach, Monatshefte für Chemie 1895, S. 627.

2) Über die chem. Bestandteile einiger Pilze, Dissertation, Zürich 1901, S. 35.

3) Atti della R. Accademia dei Lincei, Roma (5) 14, II, S. 697; Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 541.

sachenmaterial urteilen läßt, dürfte ein Körper mit dem ungefähren Schmelzpunkt 160° in mehreren Pilzspezies vorkommen. Bezüglich der übrigen Substanzen können nur neue gründliche Untersuchungen Aufklärung bringen.

Tabelle IV.

	Schmelzpunkt	Optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$	Chemische Zusammensetzung %	Mutmaßliche Formel
Agaricin von Gobley	148—150° (G.) 160° (H.)	— 117°	—	—
Körper aus *Boletus edulis* Bull.	160°	— 132.3—133°	C = 83.61 H = 12.03	$C_{26}H_{44}O$
Körper aus *Boletus luridus* Schaeff.	144—145°	—	C = 83.49 H = 11.22	$C_{26}H_{44}O$
Körper aus *Cantharellus cibarius* Fr.	158°	— 124.2°	—	—
Körper aus *Polyporus officinalis* Fr.	159°	—	C = 80.18 H = 11.36	$C_{26}H_{44}O + H_2O$
Körper I aus *Lycoperdon Bovista* L.	158—159°	—	—	—
Körper II aus *Lycoperdon Bovista* L.	163.5—164°	—	—	—
Körper I aus *Scleroderma aurantium* Vaill.	185—188°	—	C = 79.50 H = 11.02	$C_{22}H_{36}O_2$
Körper II aus *Scleroderma aurantium* Vaill.	196—197°	—	C = 79.25 H = 10.80	$C_{21}H_{34}O_2$
Ergosterin aus Mutterkorn .	154°	— 114°	C = 84.74 H = 11.17 (wasserfrei)	$C_{26}H_{40}O + H_2O$
Körper aus *Penicillium glaucum*	135°	— 143.3°	—	—
Paracholesterin aus *Aethalium*	134—135°	— 27.2—28.9°	C = 83.53 H = 12.49	$C_{26}H_{44}O + H_2O$
Cholesterin	145—146°	— 31—36°	C = 80.59 H = 11.44	$C_{27}H_{44}O + H_2O$

Derartige Versuche werden aber sehr erschwert durch den Umstand, daß die relative Menge der Ergosterinkörper sehr gering ist. Man kann annehmen, daß ihre Menge meist nicht mehr wie 1—2 Zehntelprozente

des lufttrockenen Pilzmateriales ausmacht. Bei *Aethalium septicum*[1] ist der Prozentgehalt allerdings viel höher (1.4 % auf lufttrockene Substanz gerechnet).

6. Alkohole.

Aus dieser Gruppe von Stoffen sind bisher nur wenige in Pilzen angetroffen worden.

1. Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ soll nach Schmieder[2]) im *Polyporus officinalis* Fr. vorkommen. Die Darstellung geschah in der Weise, daß der Petrolätherextrakt verseift und die Seife mit Äther ausgeschüttelt wurde. Aus dieser Lösung kristallisierte zuerst ein Körper der Ergosteringruppe aus (siehe S. 20). Die Mutterlauge wurde mit Alkohol versetzt, wobei sie zu einem Kristallbrei gestand. Die Kristalle wurden filtriert und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Es sind seidenglänzende weiche Blättchen vom Schmelzpunkt 50°. Die Analyse ergab C = 79.17, H = 14.24 %, die Formel $C_{16}H_{34}O$ verlangt C = 79.33 % und H = 14.05 %. Mit Natronkalk auf 220° erhitzt, bildet sich eine Säure, welche bei 61° schmilzt (Palmitinsäure). Cetylalkohol ist im Pflanzenreich bisher noch nicht gefunden worden.

2. Agarikol $C_{10}H_{16}O$ findet sich nach Schmieder[3]) im *Polyporus officinalis* Fr. und scheidet sich beim Stehen des Petrolätherextraktes in feinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 223°, der Körper erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Die Zusammensetzung ist (ein Mittel von 2 Analysen) 79.21 % C und 10.66 % H, während die Formel $C_{10}H_{16}O$ 78.94 C und 10.52 % H verlangt. Durch Erwärmen mit P_2S_5, Extraktion der Schmelze mit Äther, Verdampfen desselben und Behandlung des Rückstandes mit Wasser erhält man einen dickflüssigen, öligen Körper, welcher 10.98 % Schwefel enthält [vielleicht $(C_{10}H_{15})_2S$]. Der Körper ist wahrscheinlich ein Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure konnte bloß Oxalsäure erhalten werden.

3. Ein anderer Stoff, welcher vermutlich in diese Gruppe gehört, ist von Bissinger[4]) aus *Lactarius piperatus* Scop. dargestellt worden (siehe Fett desselben). Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 36—37°. Der Körper kristallisiert in rhombischen Tafeln, ähnlich denen der Ergosterine, doch unterscheidet er sich auffallend von diesen durch seinen

1) Reinke, Untersuchungen aus dem botan. Institut der Universität Göttingen 1881, S. 54.

2) Chemische Zusammensetzung des *Polyporus offic.*, Dissertation, Erlangen 1886, S. 36.

3) Ebenda S. 32.

4) Über Bestandteile der Pilze *Lactarius piperatus* und *Elaphomyces granulatus*, Dissertation, Erlangen 1883, S. 20 ff.

niedrigen Schmelzpunkt. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol löslich. Die Analyse ergab im Mittel (aus 3 Bestimmungen) C = 78.98 %, H = 13.56 %. Dem entspricht am besten die Formel $C_{14}H_{30}O$, weniger gut $C_{15}H_{32}O$. Die Alkoholnatur dieses Körpers ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

4. Glyzerin ist in den meisten Pilzfetten enthalten, wurde aber nur in einigen Fällen isoliert. Abscheidung und Nachweis geschah nach den allbekannten Methoden (siehe Fette); im Fett des Lärchenschwammes konnte Schmieder[1]) kein Glyzerin nachweisen; da, wie bereits erwähnt, das Rohfett der Pilze häufig großenteils aus freien Säuren besteht, so ist es selbstverständlich, daß die Menge des aus dem Petrolätherextrakt isolierbaren Glyzerins viel kleiner sein muß, als dies bei andern Pflanzen der Fall ist.

Die höherwertigen Alkohole werden bei den Kohlenhydraten besprochen werden.

7. Einbasische Säuren.

Die Körper dieser Gruppe finden sich teils in Form von Fetten, teils in freiem Zustande, seltener in Form von Salzen (z. B. des Ca) in den Pilzen vor.

Ihre Gewinnung beruht zumeist auf ihrer Löslichkeit in Petroläther und Äther oder, falls sie als Fette vorliegen, auf der Löslichkeit letzterer in den gleichen Lösungsmitteln. Der Äther oder Petrolätherextrakt wird mit Lauge verseift, die Seife möglichst zur Trockne gebracht und zur Beseitigung von Cholesterin, Harz usw. mit Äther extrahiert. Sodann löst man die Seife in Wasser, zerlegt sie mit verdünnter Schwefelsäure und trennt durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen von den nicht flüchtigen Säuren. Die weitere Trennung dieser Körpergemische erfolgt nach den allgemein bekannten Methoden. Flüchtige, frei oder als Salze vorkommende Säuren können bisweilen aus den Pilzen direkt durch Destillation mit Wasser oder verdünnten Säuren erhalten werden.

Außer den allgemein verbreiteten Körpern dieser Art scheinen auch etliche, für die Pilze eigentümliche Säuren vorzukommen, deren Kenntnis freilich noch eine sehr unvollständige ist.

I. Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ [2]).

Ameisensäure CH_2O_2, findet sich als Glyzerid in einigen Pilzen vor, z. B. im *Lactarius vellereus* Fr., *Polysaccum pisocarpium* Fr. und im Mutterkorn.

---

1) Über Bestandteile von *Polyporus offic.*, Dissertation, Erlangen 1886, S. 27.
2) Literatur siehe, wo nichts bemerkt ist, bei den Pilzfetten.

Essigsäure $C_2H_4O_2$, kommt ebenfalls als Glyzerid vor im *Lactarius vellereus* Fr., *Cantharellus cibarius* Fr., *Boletus edulis* Bull., *Polysaccum pisocarpium* Fr. und im Mutterkorn. Braconnot fand sie im *Phallus impudicus* L., *Boletus viscidus*, *Hydnum repandum* L. und *hybridum* L. sowie in *Cantharellus cibarius* Fr., im letzteren als Kaliumsalz. Beide Säuren kommen nur in sehr geringer Menge in den Pilzfetten vor, ihr Nachweis geschah mehrfach nur durch die Geruchsreaktion.

Propionsäure. Diese in der Natur selten vorkommende Säure ist von Bornträger[1]) aus dem Fliegenpilz dargestellt worden. Destilliert man denselben für sich, so erhält man ein schwach sauer reagierendes Destillat von unangenehmem Pilzgeruch, welches man mit Ätzbaryt neutralisiert und eindampft. Der Rückstand ist kristallisiert. Man erhält jedoch auf diese Weise nur sehr kleine Mengen Substanz; deshalb ist es besser, den Pilz mit sehr verdünnter Schwefelsäure zu destillieren, weil die Propionsäure zum großen Teil als Salz vorliegt. Das Destillat, mit Ätzbaryt abgesättigt und eingedampft, liefert farblose Kristalle, welche bei 100° 6.2% Kristallwasser verlieren. Die trockene Sustanz liefert bei der Analyse: C = 25.26%, H = 3.79%, O = 17.15% und BaO = 53.80%; propionsaures Barium $Ba(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$ erfordert 6.0% Kristallwasser, und die trockene Substanz enthält: C = 25.42%, H = 3.53%, O = 16.95% und BaO = 54.10%. Zellner[2]) bestätigte später das Vorhandensein der Propionsäure durch die Analyse des Natriumsalzes (24.09% Na gegen 23.96% Na der Theorie), welches in analoger Weise wie oben das Ba-Salz gewonnen und mehrmals aus Alkohol kristallisiert worden war. Nach Rodewald und Reinke[3]) kommt die Säure auch im *Aethalium septicum* L. vor. Doch ist daselbst ihr Vorhandensein nicht mit gleicher Bestimmtheit nachgewiesen wie beim Fliegenpilz. Die beiden Autoren zersetzten die Seife in üblicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure und destillierten in drei Fraktionen ab. Die zweite Fraktion ergab ein Ba-Salz, welches 47.53% Ba enthielt (gegen 48.41% der Theorie).

Buttersäure $C_4H_8O_2$. Dieselbe ist mehrfach in Pilzen gefunden worden, aber stets nur in sehr geringer Menge. Sie scheint gewöhnlich als Glyzerid vorzuliegen. Man fand sie im Fliegenpilz, *Lactarius vellereus* Fr. und *piperatus* Scop., *Cantharellus cibarius* Fr., *Boletus edulis* Bull., *Polysaccum pisocarpium* Fr., im Mutterkorn und *Aethalium*. Aus letzterem erhielten Reinke und Rodewald (s. vorige Säure) im ersten

---

1) Neues Jahrbuch der Pharmazie von Walz und Winkler, Speyer 1857, VIII, S. 222.

2) Monatshefte für Chemie 1905, S. 270.

3) Untersuch. aus dem botan. Laborat. der Universität Göttingen 1881, S. 21.

Destillat der fraktionierten Destillation ein Produkt dessen Ba-Salz 43.41 % Ba enthielt (gegen 44.05 % der Theorie).

Kapronsäure $C_6H_{12}O_2$. Soll ebenfalls im *Aethalium* enthalten sein. Wird aus dem Destillat 1 (siehe die beiden vorigen Säuren) durch $CaCl_2$ ausgesalzen. Das Barytsalz kristallisiert in Nadeln, ist dem kapronsauren Barium sehr ähnlich, wurde aber nicht analysiert.

Rhymovissäure[1]). Wurde aus *Rhymovis atrotomentosa* Batsch. von W. Thörner dargestellt, und zwar aus den Mutterlaugen, welche sich bei der Gewinnung des Farbstoffs (siehe daselbst) ergeben. Dieselben werden mit Alkali ausgezogen, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und hierauf angesäuert. Die Säure scheidet sich aus und wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 54°. Die Säure wurde nicht analysiert, gehört aber ihren ganzen Eigenschaften nach höchst wahrscheinlich in diese Gruppe. Sie ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Petroläther, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind leicht in warmem Wasser löslich und scheiden sich beim Erkalten seifenartig, gallertig aus. Die Ba-, Ca-, Pb- und Ag-Salze sind weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge. Das Silbersalz wird rasch dunkel.

Laktarsäure $C_{15}H_{30}O_2$.

Der vorigen sehr ähnlich. Von Thörner[2]) aus *Russula integra* L. isoliert. Der getrocknete zerkleinerte Pilz wird mit Alkohol extrahiert. Der reichlich vorhandene Mannit (s. das.) kristallisiert aus, die braunen Mutterlaugen werden mit Tierkohle entfärbt, dann zur Trockne eingedampft und der noch vorhandene Mannit mit Wasser ausgezogen. Der Rückstand wird mit HCl ausgekocht, um basische Körper zu entfernen, dann mit Natronlauge, der etwa $^1/_3$ Volumen Alkohol zugesetzt ist, kochend gelöst und filtriert. Der Alkohol wird dann auf dem Wasserbad verdampft, hierauf die Lösung mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht, wobei sich die Säure als gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Öl abscheidet. Die Säure wird mit Wasser gewaschen, in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt und kristallisieren gelassen. Sie bildet weiße, büschelig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 69.5 bis 70°. Die Analyse ergibt im Mittel C = 74.29 % und H = 12.70 %. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, kochendem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und kristallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in Nadeln, aus Benzol in Blättchen, aus Chloroform in Warzen. Die Alkalisalze und das Ammoniumsalz sind schwer

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft 1879, S. 1635.

2) Berl. Berichte 1879, S. 1635.

löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser besonders nach Zusatz von Alkohol. Das Ammoniumsalz kristallisiert beim Erkalten in kleinen Blättchen, die Alkalisalze scheiden sich flockig oder aus konzentrierter Lösung gallertig aus. Die Salze des Bariums, Kalziums, Magnesiums, Bleies und Silbers bilden, aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch die betreffenden Metallsalze gefällt, unlösliche, weiße, flockige Niederschläge, das Kupfersalz einen hellblauen Niederschlag. Das Ag-Salz färbt sich dunkel. Das Barium- und Bleisalz sind wasserfrei. Das letztere schmilzt bei 113.5—114°. Die Analyse zeigt, daß diese Salze Gemische von sauren und basischen Salzen sind. So ergab das Bariumsalz 23.5—27.7% Ba (statt 22.13%), das Bleisalz 27.73% Pb (gegen 30.04% der Theorie). Dieselbe Säure hat Bissinger[1]) aus dem *Lactarius piperatus* L. gewonnen. Sie findet sich in demselben sowohl im freien Zustand wie auch als Glyzerid vor. Das Magnesiumsalz hat eine der Formel $(C_{15}H_{29}O_2)_2Mg$ entsprechende Zusammensetzung (Mittel aus 6 Bestimmungen 7.99% gegen 7.90% der Theorie), die Säure den Schmelzpunkt 69—70° und die Zusammensetzung C = 74.48—74.66%, H = 12.73—12.51% ($C_{15}H_{30}O_2$ verlangt C = 74.38%, H = 12.39%). Auch hier zeigten die Salze von der Theorie abweichende Metallgehalte. Die Säure ist also sicher mit der Thörnerschen identisch. Chodat und Chuit[2]) haben später die Laktarsäure aus *Lactarius piperatus* L. in der Weise gewonnen, daß sie durch Auspressen den wässerigen Saft des Pilzes beseitigten und den Rückstand mit Alkohol extrahierten. Der Extrakt wird konzentriert und mit starkem Alkohol behandelt, wobei die Säure in Lösung geht, während Mannit in Lösung bleibt. Ihre Menge ist beträchtlich (7.5% vom Trockengewicht), sie ist im freien Zustand im Pilze enthalten.

Chuit[3]) hat die Säure näher untersucht und zunächst die Angabe der früheren Autoren bestätigt, daß die Salze keine konstante Zusammensetzung haben, sondern Gemenge von neutralen und sauren Salzen darstellen. Die alkalischen Salze sind in warmem Wasser etwas löslich, zersetzen sich aber unter Bildung seifiger Massen. Das Natriumsalz, welches man durch Zusatz von etwas Ätznatron zu der alkoholischen Lösung der Säure erhält, ist schwer kristallisiert zu erhalten, hat die Neigung, sich in eine durchscheinende, voluminöse Masse zu verwandeln und zeigt, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{15}H_{29}O_2Na$. Leichter

1) Über Bestandteile der Pilze *Lactarius piperatus* und *Elaphomyces granulatus*, Dissertation, Erlangen 1883, S. 11.

2) Archiv de sciences phys. Génève (3) 21, S. 285 (1889); Chem. Zentralblatt 1889, II, S. 144.

3) Bulletin de la société chimique de Paris (3) 2, S. 153; Chem. Zentralblatt 1889, II, S. 467.

kristallisiert das Kaliumsalz aus der Mischung von alkoholischem Kali und der alkoholischen Säurelösung. Es bildet silberglänzende Kristalle, welche, ohne zu schmelzen, sich bei 245° zersetzen und die Zusammensetzung $C_{15}H_{29}O_2K$ besitzen. Ein saures Salz erhält man beim Auflösen des neutralen Salzes in viel heißem Wasser, wobei es sich in seidenglänzenden Kristallen vom Schmelzpunkt 110° ausscheidet. Es hat die Formel $C_{15}H_{29}O_2K.C_{15}H_{30}O_2$. Das Ammoniumsalz bildet weiße, in Äther lösliche Kristalle, welche sich beim Erwärmen zersetzen, wobei NH_3 entweicht, und die Säure zurückbleibt. Das Kalzium- und Bleisalz sind kristallinisch, das Bariumsalz ist amorph.

Der Methylester $C_{15}H_{29}O_2.CH_3$ wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten. Er bildet eine kristallinische Masse, welche schon bei 38° schmilzt. Der Äthyläther, auf gleiche Weise dargestellt, schmilzt bei 35.5°. Erhitzt man den Methylester mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf 180—200°, so erhält man das Säureamid $C_{14}H_{29}.CONH_2$, welches eine kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 108° bildet und sich leicht in das Ammoniumsalz zurückverwandelt. Ferner hat Chuit noch ein Keton dargestellt, indem er in gebräuchlicher Weise das Kalksalz der Säure mit etwas Kalk destillierte. Es destilliert und sublimiert ein Körper, welcher im Geruch an das Akrolein erinnert und von Chuit als Laktaron bezeichnet wird. Der Schmelzpunkt desselben ist 81.5—82.5°, seine Zusammensetzung $(C_{14}H_{29})_2CO$. Die Derivate der Säure sind denen der Stearinsäure sehr ähnlich.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$. Von Heinisch und Zellner[1]) im Fliegenpilz teils frei, teils als Glyzerid nachgewiesen. Der Identitätsbeweis wurde durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und Analyse des Magnesiumsalzes erbracht. Die Säure findet sich ferner im Champignon (*Psalliota*), in *Amanita pantherina* DC., *Boletus luridus* Schaeff., im Mutterkorn und im *Aethalium*. Sie ist wahrscheinlich die in den Pilzen am häufigsten vorkommende feste Fettsäure und jedenfalls viel öfter nachgewiesen wie die

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$. Letztere findet sich in *Lactarius vellereus* Fr. und vielleicht im *Aethalium*.

II. Säuren anderer Zusammensetzung.

a. Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ ist sowohl im freien Zustand wie als Glyzerid in Pilzen sehr verbreitet, wenn auch ihre Anwesenheit vielleicht noch in keinem einzigen Falle streng wissenschaftlich bewiesen ist. Sie findet sich höchstwahrscheinlich im Fliegenpilz, in *Amanita pantherina* DC., *Lactarius vellereus* Fr., im Champignon, *Boletus luridus* Schaeff., im Mutterkorn und im *Aethalium septicum* L.

1) Monatshefte für Chemie 1904, S. 177.

Linolensäuren sind bisher in Pilzen nicht nachgewiesen worden, obwohl die Möglichkeit ihres Vorkommens durchaus nicht ausgeschlossen ist. Vielleicht gehört hierher die von Schmieder¹) aus dem Lärchenschwamm isolierte Säure $C_{18}H_{28}O_2$ (C = 75.10 %, H = 10.40 %).

b. Säure $C_{18}H_{34}O_3$. Eine ölige Säure dieser Formel, welche entweder mit Rizinolsäure identisch oder mit ihr isomer ist, hat Schmieder aus dem Fett des *Polyporus officinalis* Fr. gewonnen.

Oxysäuren des Mutterkornfettes. Die hohe Acetylzahl weist auf solche Säuren hin, doch sind dieselben nicht isoliert.

Milchsäure $C_3H_6O_3$ findet sich nach Buchheim[2]) und Schoonbrodt[3]) im Mutterkorn vor. Sie ist jedoch nicht im frischen Pilz enthalten, sondern entsteht erst beim Liegen desselben durch einen fermentativen Prozeß (vielleicht aus Trehalose). Reinke[4]) hat aus *Aethalium septicum* L. Milchsäure in folgender Weise erhalten. Der trockene Pilz wurde nach der Extraktion mit Äther mit heißem Wasser extrahiert und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt; das Filtrat vom Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und öfters mit reichlichen Mengen Äthers ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung blieb im verschlossenen Kolben 24 Stunden stehen, um noch geringe Mengen wässeriger Flüssigkeit abzuscheiden, wurde dann durch ein trockenes Filter gegossen, worauf der Äther abdestilliert wurde. Den Rückstand erwärmte man am Wasserbad zur Beseitigung von Ameisen- und Essigsäure, verdünnte mit Wasser und kochte eine halbe Stunde mit Zinkoxyd. Dann filtrierte man, reinigte mit Tierkohle und dampfte ein. Im Exsikkator kristallisierte der Rückstand in Nadeln, deren Form unter dem Mikroskop mit der des Zinklaktats vollständig übereinstimmte. Leider reichte die erhaltene Menge zu einer Analyse nicht aus. Nach Schrader[5]) soll die Säure in *Helvella esculenta* Pers. vorkommen (?).

c. Lichensterinsäure $C_{19}H_{32}O_4$ soll nach Bolley[6]) im Fliegenpilz vorkommen, und zwar schloß er dies aus dem Verhalten des Ammonium- und Silbersalzes. Kaiser[7]) vermutet auf Grund einer Bleibestimmung im Bleisalz einer aus dem Pilzfett gewonnenen Säure (34.40 % PbO) ebenfalls ihre Anwesenheit. Aber bei dem damaligen Stande der Fettanalyse und der Arbeitsweise Kaisers ist diese Behauptung stark zu be-

---

1) Über Bestandteile des *Polyporus officinalis*, Dissertation, Erlangen, 1886, S. 42.
2) Archiv der Pharmazie 207 (1875), S. 32.
3) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1864, S. 613.
4) Mitteil. aus dem botan. Laborat. der Universität Göttingen 1881, S. 40.
5) Schweiggers Journal 3, S. 389.
6) Annalen der Chemie u. Pharmazie 86 (1853), S. 50.
7) Chem. Untersuchung des *Agaricus muscarius* 1862, S. 28.

zweifeln. Heinisch und Zellner[1]) konnten die Säure nicht erhalten, obwohl sie große Mengen des Fettes verarbeiteten, und nehmen als sicher an, daß Kaiser mit unreiner Palmintinsäure gearbeitet hatte, und daß Lichensterinsäure im Fliegenpilz nicht vorkommt.

Muskarsäure. Einer alten Angabe von Apoiger[2]) zufolge soll der Fliegenpilz eine durch Bleizucker fällbare, sehr giftige Säure enthalten, welche aber vom Autor nicht näher untersucht wurde. Nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse scheint die Existenz dieses Körpers fraglich zu sein.

8. Zwei- und mehrbasische Säuren.

Die Säuren dieser Gruppe finden sich frei oder als Salze im Zellsaft gelöst[3]), bisweilen erscheinen ihre Salze als kristallisierte Ausscheidungen des Zellinhalts oder als Inkrustationen der Zellhaut.

Zu ihrer Gewinnung zieht man die getrockneten Pilze am besten mit wässerigem Alkohol, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, aus, neutralisiert den Auszug nahezu mit Sodalösung und fällt mit Bleizuckerlösung, wodurch die hierhergehörigen Säuren als schwerlösliche Salze gefällt werden (zugleich auch die reichlich vorhandene Phosphorsäure). Man filtriert, wäscht mit kaltem Wasser aus, zerlegt mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat vom Bleisulfid stark ein und schüttelt mit Äther aus. Nimmt man reichliche Mengen des letzteren, so kann man auch die schwerer löslichen Säuren dieser Gruppe (Oxalsäure und Zitronensäure) in die Ätherlösung bringen, aus welcher sie beim Verdunsten des Lösungsmittels mehr oder weniger leicht kristallisieren. Nur die Weinsäure geht fast gar nicht in die Ätherlösung über und muß eventuell mit Hilfe des Kaliumsalzes von der Phosphorsäure getrennt werden. Die Isolierung solcher Säuren, welche durch Äther nicht extrahiert werden können, bietet oft infolge der Anwesenheit verschiedener amorpher Substanzen große Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde herrscht auch in den Angaben der älteren Chemiker eine große Verwirrung bezüglich der hierhergehörigen Säuren. Die analytischen Methoden der Trennung dieser Säuren voneinander sind noch nicht hinreichend scharf[4]).

Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Diese im Pflanzenreich weit verbreitete Säure findet sich auch in Pilzen sehr häufig, besonders in Form des Kalziumsalzes. Seltener ist sie im freien Zustand beobachtet, z. B. im *Boletus*

1) Monatshefte für Chemie 1905, S. 268.

2) Buchners Repertorium 107, S. 289.

3) Der frische Saft der meisten höheren Pilze reagiert deutlich sauer.

4) Hier sei auf die Methode von Fleischer verwiesen (Archiv der Pharmazie 205, S. 97 (1874); vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen II, S. 443.

sulfureus[1]), wahrscheinlich auch in *Calvaria flava* Pers.[2]). Nach Hamleth und Plowright[3]) kommt der oxalsaure Kalk in mikroskopisch sichtbaren Körnern eingelagert in den Membranen vieler Pilze vor: *Agaricus*, *Lactarius* (*Galorheus*), *Russula*, *Cantharellus*, *Boletus*, *Polyporus*, *Fistularia*, *Lycoperdon*, *Lectia*, *Peziza*. Nach de Bary[4]) findet sich das Salz in den meisten Pilzen, nur bei Peronosporeen, vielen Hyphomyceten, *Lycoperdon*- und *Borista*-Arten wurde es vermißt. Zopf konnte auch in Erysiphieen, Uredineen und Ustilagineen mikroskopisch keinen oxalsauren Kalk nachweisen. Die Reichlichkeit der Auf- und Zwischenlagerung ist nach Spezies, Individuum und Alterszustand verschieden; in jugendlichen Individuen ist der oxalsaure Kalk leichter auffindbar als in alten. Die Form des Auftretens ist öfters die der gut ausgebildeten tetragonalen Pyramide, häufiger jene von dünnen Nädelchen, unregelmäßigen Drusen oder eckigen Körnern. Wo das Salz auf oder in der Oberfläche von Pilzen vorkommt, verursacht es das kreideweiße Aussehen derselben, so z. B. bei den Mycelsträngen von *Psalliota campestris*, von Phalloideen, *Corticium* und *Psoroma*. Selten kommt es im Innern der Zellen vor, so z. B. in Form kleiner stabförmiger Kristalle in den blasigen Zellen des Stieles und Hutes von *Russula adusta* Pers. An den schmalen Mycelfäden von *Phallus caninus* Huds. finden sich einzelne, zu großen kugeligen oder flaschenförmigen Blasen erweiterte Zellen, welche fast ausgefüllt sind von einer großen Kugel von oxalsaurem Kalk, die ein strahlig-kristallinisches Gefüge besitzt. Außerdem kommen im Zellsaft vieler Pilze gelöste oxalsaure Salze (Kaliumsalz) vor, wie Hamleth und Plowright (s. o.), Tripier[5]) und Fritsch[6]) gezeigt haben. Nach de Bary[7]) wird von *Peziza sclerotiorum* Lieb. oxalsaures Kalium sowohl von den Mycelien wie den Sklerotien ausgeschieden.

Nachdem der Nachweis erbracht wurde, daß in den Schimmelpilzen die Oxalsäure unter gewissen Bedingungen als Resultat der unvollständigen Oxydation des Zuckers erscheint[8]), so ist wohl auch für die höheren Pilze anzunehmen, daß die Oxalsäure als Produkt des oxydativen Abbaues von Kohlenhydraten gebildet wird. Wie bei den höheren

---

1) Beilsteins Handbuch d. org. Chemie 3. Aufl., I, S. 638.

2) Kaiser, Chem. Untersuchung des Fliegenpilzes usw., Dissertation, Göttingen 1862, S. 34 und Bolley, Annalen der Pharmazie 36, S. 117.

3) Chemical News 36, S. 93 (1877); siehe auch Kohl, Kalksalze u. Kieselsäure in Pflanzen 1889, S. 61.

4) Vergleichende Morphologie u. Biologie der Pilze, Leipzig 1884, S. 11; siehe auch Zopf, Schenks Handb. d. Botanik 1890, IV. Bd., S. 398.

5) Journ. de pharmacie 24, S. 638.

6) Archiv der Pharmazie 1889, S. 193.

7) Botan. Zeitung 1886, Nr. 22.

8) Czapek, Biochemie der Pflanzen 1905, II, S. 432 ff.

Pflanzen wird dabei der größte Teil, der im freien Zustand giftigen Substanz, in Form des unlöslichen Kalksalzes aus dem Stoffwechels ausgeschaltet. Zur Zeit der kräftigsten Vegetation ist nach Schmidt[1]) der oxalsaure Kalk durch Vermittlung des Albumins gelöst und scheidet sich erst gegen Ende der Vegetationsperiode teilweise aus. Schmieder[2]) fand in *Polyporus officinalis* Fr. Eisenoxalat (siehe S. 9).

Erwähnenswert ist noch, daß die Oxalsäure bereits 1804 von Bouillon-Lagrange[3]) in *Polyporus officinalis* Fr. und *igniarius* Fr. auf analytischem Wege nachgewiesen worden ist.

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$. Diese Säure soll nach älteren Angaben von Apoiger[4]), der aus einer Titration und der Analyse des Silbersalzes auf ihre Anwesenheit schloß, und von Kaiser[5]), welcher sie in kleiner, zur näheren Untersuchung nicht ausreichender Menge gewann, im Fliegenpilz enthalten sein. Zellner[6]) zeigte jedoch, daß hier eine Verwechslung mit Fumarsäure vorliege. Schmieder[7]) hat in dem wässerigen Auszug des Lärchenschwammes auf Grund qualitativer Reaktionen Bernsteinsäure angegeben. Doch scheint diese Angabe nicht ganz sicher.

Fumarsäure $C_4H_4O_4$.

Diese Säure scheint in den Pilzen sehr verbreitet zu sein. Zuerst fand sie Braconnot[8]) im *Polyporus pseudoigniarius* auf und nannte sie Boletsäure (acide bolètique). Die gleiche Substanz wies er auch in *Cantharellus cibarius* Fr., *Polyporus officinalis* Fr. (damals *Boletus laricis* genannt) und *P. dryadeus* Fr. und *squamosus* Fr. (= *Boletus iuglandis*), in Trüffeln, Morcheln, im sog. Holunderschwamm (damals *Fungus sambuci* genannt, *Exidia auricula Judae* Fr.), in *Hydnum repandum* L. und *hybridum* Bull., sowie in *Peziza nigra* Bull. nach. L. Gmelin führte sie in seinem Handbuch[9]) als Schwammsäure auf und vermehrte dadurch die Unklarheit, welche ohnehin auf diesem Gebiet herrschte, weil Braconnot mit demselben Namen eine andere Säure (Äpfelsäure) bezeichnet hatte (acide fongique). Diese letztere wird von Gmelin (l. c.) als Pilzsäure, von Berzelius[10]) als Schwammsäure bezeichnet. Bolley[11])

---

1) Annalen der Chemie 61, S. 297.
2) Untersuchung des *Polyporus offic.* Fr., Dissertation, Erlangen 1886, S. 47.
3) Annal. de Chimie 51, S. 75.
4) Repertorium für Pharmazie (3) VII, (1851) S. 289.
5) Chem. Untersuchung des *Agaricus muscarius*, Dissert., Göttingen 1862, S. 30.
6) Monatshefte für Chemie 1905, S. 272.
7) l. c. S. 48.
8) Annales de chimie 79, S. 265 und 87, S. 249 (1812).
9) Handbuch der org. Chemie 4. Aufl., 1852, II, S. 354.
10) Lehrbuch der Chemie 5. Aufl., 1847, IV, S. 305.
11) Liebigs Annalen 86, S. 44 (1853).

zeigte nun, daß die Braconnotsche Boletsäure mit der inzwischen von Winkler (1833) entdeckten Fumarsäure identisch sei. Er stellte sie aus *Lactarius piperatus* Scop. dar. Diese Angabe wurde später von Gobley[1]), Lefort[2]) und Dessaignes[3]) bestätigt; die beiden erstgenannten stellten sie aus *Psalliota campestris* L. dar, während der letztere den Körper neuerdings aus dem *Polyporus pseudoigniarius* gewann, durch Feststellung der Zusammensetzung und der Eigenschaften die Identität mit Fumarsäure nachwies und auch kleine Mengen im Fliegenpilz (*Amanita muscaria* L.) und im Giftreizker (*Lactarius torminosus* Schaeff.) fand. Lefort (l. c.) fand im Gegensatz zu Braconnot in der Trüffel keine Fumarsäure, doch gab Riegel[4]) ihre Anwesenheit an. In neuerer Zeit hat sie Zellner[5]) aus dem Fliegenpilz isoliert, die Säure und ihre Bariumsalz analysiert und mit Bestimmtheit ihre Identität nachgewiesen. Sie findet sich auch in *Boletus scaber* Fr.[6]). Nach Zopf soll sie häufig als Kaliumsalz vorkommen. Noch sei von älteren Angaben, welche aber wegen der oben erwähnten Verwechslungen mit großer Vorsicht aufzunehmen sind, erwähnt das angebliche Vorkommen in *Boletus viscidus* L. und *bovinus* L., *Polyporus igniarius* Fr. und *sulfureus* Fr.[7]) im Champignon (*Psalliota*)[8]), in *Helvella esculenta* Pers.[9]) (Schrader) und *Lenzites betulina* Fr. (Riegel)[10]). Über die Verwechslung mit Bernsteinsäure siehe bei dieser.

Äpfelsäure. $C_4H_6O_5$. Bezüglich dieser Säure herrschte ursprünglich eine ähnliche Unklarheit, wie bei der Fumarsäure. Schon Bouillon-Lagrange (Annal. de chimie 51, S. 75. 1804) gab ihr Vorkommen in *Polyporus officinalis* Fr. und *igniarius* Fr. an. Braconnot (l. c.) bezeichnete sie als Schwammsäure (acide fongique). Er fand sie in *Polyporus dryadeus* Fr. und *pseudoigniarius*[11]). Nachdem Riegel[12]) sich der Meinung Braconnots, daß hier eine besondere Säure vorliege, angeschlossen und Apoiger[13]) sie als unreine Phosphorsäure angesprochen hatte, wies

1) Gazette médicale de Paris 1856, No. 6.

2) Journal de pharmacie et de chimie 19, S. 190.

3) Comptes rendus 37, S. 782; Auszug in den Annalen der Pharmazie 89, S. 160.

4) Jahrb. für prakt. Pharmazie 7, S. 222.

5) Monatshefte für Chemie 1905, S. 272.

6) Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 1107.

7) Fehlings Handwörterbuch; Artikel Boletus, II, S. 142.

8) Ebenda; Artikel Champignon, II, S. 512.

9) Schweiggers Journal 3, S. 389.

10) Jahrb. für prakt. Chemie 12, S. 168.

11) Comptes rendus 37, S. 372, 782.

12) Jahrb. für prakt. Pharmazie VII, S. 222 (1843).

13) Repertorium für Pharmazie 3. Reihe VII, S. 289 (1851).

Dessaignes[1]) im Jahre 1854 ihre Identität mit Äpfelsäure nach, was Gmelin schon vermutet hatte. Die Säure wurde von Gobley und Lefort (s. o.) in *Psalliota campestris* gefunden, von letzterem und Riegel auch in der Trüffel. Kaiser[2]) vermutet ihre Anwesenheit im Fliegenpilz, Boudier[3]) fand sie im selben Pilz, ferner in *Amanita bulbosa* var. *citrina*, in *Psalliota campestris* L. und *Boletus edulis* Bull., und zwar zumeist in Form der Kalziumsalze. In *Polyporus dryadeus* Fr. soll sie nach Braconnot (siehe oben) als Kaliumsalz vorkommen. Ferner wies sie Dessaignes[1]) in *Polyporus pseudoigniarius*, Blei und Schmieder[4]) in *Polyporus officinalis* und Riegel[5]) in *Lenzites betulina* Fr. nach. Jedoch ist zu bemerken, daß sich die genannten Autoren zumeist mit qualitativen, bekanntermaßen durchaus nicht entscheidenden Reaktionen begnügten und keine Analysen, ja nicht einmal Schmelzpunktsbestimmungen ausführten. Zellner[6]) konnte keine Äpfelsäure mit Sicherheit im Fliegenpilz nachweisen. So wahrscheinlich daher auch das häufigere Vorkommen der Äpfelsäure in Pilzen ist, so notwendig wären neue, mit modernen analytischen Hilfsmitteln ausgeführte Untersuchungen, um ihre Anwesenheit über jeden Zweifel zu stellen. In jüngerer Zeit hat Fritsch[7]) die Säure im *Cantharellus cibarius* Fr. gefunden.

Weinsäure $C_4H_6O_6$. Wird bisher nur in einem Fall, nämlich im *Cantharellus cibarius* Fr. von Fritsch[7]) angegeben.

Zitronensäure $C_6H_8O_7$. Auch bezüglich dieser Säure sind die Angaben sehr spärlich. Nach älteren Arbeiten von Gobley und Lefort (siehe oben) findet sie sich im Champignon und der Trüffel in Form des Kaliumsalzes, nach Kaiser[8]) wahrscheinlich im Fliegenpilz, nach Boudier[9]) in *Amanita bulbosa* var. *citrina* im freien und gebundenen Zustand, ebenso im Champignon. Schon 1854 hatte sie Dessaignes[10]) in *Boletus pseudoigniarius* nachgewiesen. Jedoch gilt auch hier das bei der Äpfelsäure Gesagte. Die Säure wurde in den meisten Fällen nicht rein dargestellt und analysiert, sondern bloß auf Grund von Fällungsreaktionen agnosziert, und daher bleiben die obigen Angaben zweifelhaft.

---

1) Comptes rendus 37, S. 372 u. 782.
2) Zur Chemie des Fliegenpilzes, Dissertation, Göttingen 1862.
3) Die Pilze, Berlin 1867, S. 65, 70, 73, 77.
4) Archiv der Pharmazie 1886, S. 656.
5) Journal für praktische Chemie, 12, S. 168.
6) Monatshefte für Chemie 1906, S. 105.
7) Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 542; Archiv der Pharmazie 1889, S. 193.
8) Zur Chemie des Fliegenpilzes, Dissertation, Göttingen 1862, S. 31.
9) Die Pilze, Berlin 1867, S. 64 u. 74.
10) Comptes rendus 37, S. 782.

Helvellasäure.

Boström[1]) und Ponfick[2]) hatten gefunden, daß die frische Lorchel *Helvella esculenta* Pers. eine eigentümliche Giftwirkung ausübt. Nach Kobert[3]) läßt sich aus der Giftlorchel (*Helvella suspecta* Krombh.) durch heißes Wasser die Helvellasäure extrahieren, welche giftig ist. Böhm und Külz[4]) isolierten aus der frischen, eßbaren *Helvella esculenta* Pers., welche der vorigen Art systematisch nahesteht, dieselbe Säure. Zu ihrer Darstellung kocht man die Pilze mit der dreifachen Menge Wasser, fällt zuerst mit Bleizucker, wäscht gut aus, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff und diesen durch einen Kohlensäurestrom und dunstet vorsichtig ein. Besser ist es jedoch, die frischen zerkleinerten Lorcheln mit dem doppelten Gewicht Spiritus mehrere Tage unter öfterem Umschütteln zu digerieren, dann zu filtrieren und abzupressen und den Alkohol im Vakuum unter 60° abzudestillieren. Den Rückstand schüttelt man mit der achtfachen Menge Äther aus; der ätherische Extrakt bildet einen braungrünen, fetthaltigen Syrup (0.2—0.4 % vom Gewicht der Pilze). Derselbe wird gut getrocknet und mit Äther aufgenommen, wobei ein Rückstand bleibt. Die Ätherlösung versetzt man mit dem vierfachen Volumen Alkohol, läßt 24 Stunden stehen und filtriert. Der Filterrückstand wird mit Wasser öfters je 2 Minuten ausgekocht, wobei ölige Massen zurückbleiben. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man einen sauer reagierenden Sirup, welcher durch Wiederauflösen in Äther von anorganischen Beimengungen befreit werden kann. Die Analyse dieses Körpers ergab im Mittel von zwei Bestimmungen C = 51.94 % H = 7.28 % entsprechend der Formel $C_{12}H_{20}O_7$ mit 52.17 % C und 7.24 % H. Das Bariumsalz wird dargestellt, indem man die wässerige Lösung der Säure mit Ätzbaryt neutralisiert, eindampft und mit Alkohol fällt. Es bildet ein weißes, lockeres Pulver von der Zusammensetzung C = 34.56 %, H = 4.35 % und Ba 33.32 %. Danach wäre die Säure zweibasisch.

9. Aminosäuren.

Solche sind bisher nur in wenigen Fällen gefunden worden. Freilich bietet auch ihre Isolierung in manchen Fällen erhebliche Schwierigkeiten.

Leucin. $COOH—CHNH_2—(CH_2)_3—CH_3$. Dieser Körper ist von Ludwig[5]) im alkoholischen Extrakt des Fliegenpilzes aufgefunden worden.

1) Deutsches Archiv für klinische Medizin 32, S. 209.

2) Virchows Archiv 88, S. 445.

3) Sitzungsberichte des Dorpater naturforsch. Vereins 9, Heft 3; Chem. Zentralbl. 1892, II, S. 929.

4) Archiv f. experimentelle Pathologie 19, S. 403.

5) Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1862, S. 516.

Buchheim[1]) isolierte ihn aus dem Mutterkorn in folgender Weise: der wässerige Extrakt des Pilzes wird mit Kalkmilch erwärmt, filtriert, das Filtrat mit Alkohol versetzt und der sich bildende Niederschlag wieder filtriert. Nun wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag beseitigt, der Bleiüberschuß im Filtrat mit Ammoniumkarbonatlösung ausgefällt und die Flüssigkeit endlich eingedampft. Winterstein hat Leucin in mehreren Hutpilzen gefunden[2]).

Asparagin. $CONH_2—CHNH_2—CH_2—COOH + H_2O$. Dieser bei Phanerogamen so häufig angetroffene Körper wurde in Pilzen bisher nur ein einziges Mal gefunden, nämlich in *Aethalium* von Reinke und Rodewald[3]) Er findet sich im Protoplasma dieses Pilzes, reichlicher jedoch in der Sporenmasse. Zur Gewinnung wird die letztere mit Alkohol benetzt, dann einige Stunden mit Wasser gekocht, die Lösung mit Bleiessig gereinigt, entbleit und eingedampft, worauf sich beim Stehen im Exsikkator die Substanz in schönen Kristallen ausscheidet. Die Kristallwasser- und Stickstoffbestimmung gab für das Asparagin stimmende Zahlen (12.11 % H_2O und 18.88 % N).

Glutamin $CONH—CH_2—CH_2—CHNH_2—COOH$, kommt nach Reinke und Rodewald ebenfalls in *Aethalium* vor (s. o.). Zur Gewinnung wird das entfettete Protoplasma mit einem Gemisch von gleichen Mengen Wasser und Alkohol extrahiert, der Alkohol verdampft und die Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt. Die Fällung wird beseitigt und das Filtrat zur Verseifung der Amidgruppe ein paar Stunden mit HCl gekocht. Man versetzt mit überschüssigem Bleizucker, filtriert nach dem Erkalten das $PbCl_2$ ab, dampft ein und setzt viel Alkohol zu. Die dadurch entstehende Bleifällung, welche glutaminsaures Blei enthält, wird in Wasser suspendiert, mit H_2S zerlegt, die HCl mit Ag_2O entfernt, die Flüssigkeit mit Tierkohle behandelt und eingedampft. Das ganze Verfahren muß bisweilen zwei- bis dreimal wiederholt werden. Die beiden Autoren haben keine Analyse von der so erhaltenen, in Blättchen oder Nadeln kristallisierenden Glutaminsäure gemacht, so daß ihre Anwesenheit nicht ganz sichergestellt ist. Jedenfalls ist ihre prozentuelle Menge sehr gering. Asparagin und Glutamin betragen etwa 1 % des lufttrockenen Protoplasmas. In künftigen Fällen wird es sich empfehlen, statt der oben angewandten Methode nach der Reinigung mit Bleiessig lieber die Fällungsreaktion mit $Hg(NO_3)_2$ anzuwenden, da dieselbe rascher das Glutamin rein zu gewinnen gestattet.

---

1) Archiv der Pharmazie 207, S. 32 (1875).

2) Czapek, Biochemie der Pflanzen II, S. 80.

3) Untersuchungen aus dem botanischen Laboratorium der Universität Göttingen 1881, S. 32 u. 36.

Tyrosin. $\overset{1}{OH}-C_6H_4-\overset{4}{CH_2}-CHNH_2-COOH$.

Dieser Körper ist von Bourquelot[1]) und Winterstein in einigen Hutpilzen, von Bamberger und Landsiedl[2]) in *Lycoperdon Borista* L. nachgewiesen worden. Zur Isolierung verfährt man so, daß man den wässerig-alkoholischen Extrakt eindampft, das Fett durch Ätherausschüttlung entfernt, die wässerige Lösung mit Bleiessig fällt und das Filtrat von diesem Niederschlag mit $Hg(NO_3)_2$ versetzt. Die dadurch entstandene Fällung enthält kleine Mengen Tyrosin (siehe S. 55), die Hauptmenge bleibt in der Lösung, welche nach längerem Stehen einen Niederschlag ausscheidet. Nach einigen Tagen wird derselbe abfiltriert, gewaschen mit H_2S zerlegt und die Lösung eingedampft. Der Körper scheidet sich in Krusten aus, welche aus Wasser und ammoniakhaltigem Weingeist kristalliert werden.

Das Tyrosin läßt sich durch seine nadelförmigen, büscheligen Kristallisationen, seinen Schmelzpunkt (235°) und eine Reihe von Farbenreaktionen leicht identifizieren[3]). Der Gehalt an Tyrosin im frischen *Lycoperdon Borista* beträgt 0.03 %.

Die Aminosäuren sind bei den Pilzen wie überall Produkte des hydrolytischen Abbaues der Eiweißkörper.

10. Körper der Harnstoff- und Purinreihe.

Harnstoff. CON_2H_4. Im Kapillitium eines reifen Exemplares von *Lycoperdon Borista* L. haben Bamberger und Landsiedl[4]) das Vorhandensein einer nicht unbeträchtlichen Menge von Harnstoff konstatiert. Die Gewinnung desselben ist sehr einfach, da er aus dem alkoholischen Extrakt des Pilzes direkt auskristallisiert. Der Schmelzpunkt, die charakteristischen Reaktionen und die Analyse des aus dem Pilz gewonnenen Körpers erweisen mit Sicherheit die Identität mit dem synthetischen Produkt. Da jedoch der Pilz auf Triften wächst, auf welchen die Exkremente des Weideviehs verwesen, so schien eine direkte Aufnahme des Körpers aus dem Substrat nicht ausgeschlossen. Die beiden Autoren haben jedoch in dem umgebenden Erdboden, auf welchem die Pilze gewachsen waren, keinen Harnstoff finden können. Auch fehlten in dem Pilze selbst andere Harnbestandteile, insbesondere war das im Harn stets reichlich vorhandene Chlor im alkoholischen wie im wässerigen Auszug nur in minimaler Menge nachzuweisen. Es wurden Pilze von

---

1) Bulletin de la société mycologique de France 1896, S. 153.

2) Monatshefte für Chemie 1903, S. 644 ff.

3) Czapek, Biochemie der Pflanzen 1905, II, S. 20.

4) Monatshefte für Chemie 1903, S. 63.

verschiedenen Fundorten (Tirol, Niederösterreich, Bosnien) untersucht und jedesmal Harnstoff (bis zu 3.5 %) nachgewiesen. Dadurch scheint auch eine bloß zufällige Anwesenheit des Körpers ausgeschlossen und der Nachweis erbracht, daß es sich hier um ein normales natürliches Vorkommen handelt. Dies wird auch von R. Gaze[1]) bestätigt, der den Harnstoff auch im unreifen *Bovist* konstatierte. Bamberger fand ihn auch in der wässerigen Flüssigkeit, welche beim Eintritt der Reife durch die Differenzierung des Hymeniums sich ausscheidet. Ebenso fand sich Harnstoff in *Lycoperdon gemmatum* Batsch. (aus dem Wienerwalde).

Die Entdeckung des Harnstoffs im *Bovist* ist sehr bemerkenswert, da es der erste Fall ist, daß der Körper im Pflanzenreich aufgefunden wurde.

Substanzen der Purinreihe sind zwar mehrfach in niedern Pilzen (bes. Hefe) angetroffen worden[2]), ihr Vorkommen in höheren Pilzen ist daher sehr wahrscheinlich, obwohl nur sehr wenige Angaben darüber gemacht sind. Zellner[3]) schied aus dem wässerigen Extrakt des Fliegenpilzes einen Körper ab, welchen er für Xanthin hält. Doch stand ihm keine zur Analyse ausreichende Menge desselben zur Verfügung. Er erhielt ihn auf folgende Weise: Er fällte die Lösung mit Bleizucker, filtrierte ab und fällte hierauf mit Bleiessig. Die letztere Fällung wurde gewaschen, mit H_2S zerlegt, das Filtrat eingedampft und mit ammoniakalischem $AgNO_3$ gefällt. Den Niederschlag löste er in wenig heißer Salpetersäure von spez. Gew. 1.1, filtrierte den beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag, wusch ihn mit ammoniakalischem Silbernitrat aus, zerlegte ihn mit H_2S und dampfte die Lösung ein, wobei sich die Substanz in weißen Häuten ausschied.

Reinke und Rodewald[4]) haben in *Aethalium septicum* L. in folgender Weise einige Körper der Purinreihe nachgewiesen; getrocknetes Protoplasma wurde mit Wasser ausgezogen und mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Die konzentrierte Flüssigkeit wurde mit ammoniakalischem $AgNO_3$ gefällt, der Niederschlag gewaschen und mit Salpetersäure (wie oben) zersetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich in der Lösung feine Kristalldrusen aus, welche unter dem Mikroskop die charakteristische Kristallform des salpetersauren Sarkinsilbers zeigten. Der oben erhaltene Bleiniederschlag wurde zerlegt, die Lösung mit Kupferazetat gefällt, der Niederschlag in HCl gelöst, entkupfert und eingedampft. Es schieden sich Kristalldrusen aus, welche

1) Archiv der Pharmazie 1905, S. 79.

2) Czapek, Biochemie der Pflanzen 1905, II, S. 70; Monatshefte für Chemie 1903, S. 63.

3) Monatshefte für Chemie 1906, S. 116.

4) Untersuch. aus dem bot. Laborat. d. Universität Göttingen 1881, S. 47.

unter dem Mikroskop die Form des salzsauren Guanins zeigten. Diese Kristalle gaben ein Pikrat, welches feine orangegelb gefärbte, büschelige Nadeln bildete, wie sie von Capranica[1]) für das Guaninpikrat angegegeben werden. Eine zweite Portion des getrockneten und entfetteten Protoplasmas wurde mit ammoniakhaltigem Wasser in der Wärme ausgezogen und die Lösung mit Bleiessig gefällt. Die Fällung wurde wie oben (beim Fliegenpilz angegeben) behandelt. Aus der salpetersauren Lösung schied sich ein flockiger Niederschlag aus, der aus feinen Kristallnadeln bestand, dem Silberdoppelsalz des Xanthins. Die Menge der drei Körper zusammen betrug etwa 0.01 % bezogen auf lufttrockenes Protoplasma (mit 4.8 % H_2O), die Menge des Xanthins allein betrug etwa 0.006 %. Von keinem der Körper wurde eine Analyse gemacht.

Eine Substanz, welche vermutlich auch in diese Gruppe gehört, ist von Bamberger und Landsiedl[2]) aus *Lycoperdon Bovista* L. isoliert worden. Der wässerig-alkoholische Extrakt des Körpers wurde vom Alkohol befreit, der Rückstand zur Entfernung des Fettes mit Äther ausgeschüttelt, in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlag mit $Hg(NO_3)_2$ im Überschuß versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde mit H_2S zersetzt und die Flüssigkeit mit NH_3 neutralisiert. Da die so erhaltene Substanz nicht kristallisierte, wurde sie nochmals mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und eingedunstet. Nun schied sich allmählich eine schleimige Masse aus, aus deren schwach ammoniakalischer heißer Lösung feine Nadeln ausfielen. Diese Kristallisation war ein Gemisch des fraglichen Körpers mit Tyrosin (s. das.). Sie wurde mit 96 %igem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Aus der heißen, wässerigen Lösung kristallisierte der Körper in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadeln aus, während eine geringe Menge Tyrosin in den Mutterlaugen blieb. Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich der Körper bei 215° gelb, bei 240° braun, ohne zu schmelzen. Löst sich leicht in Lauge, auch in H_2SO_4 mit gelbroter Farbe. Mit HNO_3 (1 : 1 H_2O) verdunstet, gibt er einen zitronengelben Rückstand, der mit NH_3 nur wenig dunkler, mit NaOH tief rotgelb gefärbt wird. Mit Mörnerschem Reagens (H_2SO_4 und Formalin) erwärmt, entsteht eine tief gelbbraune Lösung. Wässerige, nicht zu verdünnte Lösungen geben mit $AgNO_3$ eine durchsichtige Gallerte, verdünnte Lösungen eine gallertig-flockige Ausscheidung, welche bei Zusatz von Bariumhydroxyd in einen weißen Niederschlag übergeht. Mit Bleiessig entsteht eine Trübung, sodann auf Zusatz von NH_3 eine Fällung. Die schwefelsaure, wässerige Lösung gibt mit Phosphorwolfram-

1) Zeitschr. für physiolog. Chemie 4, S. 233.

2) Monatshefte für Chemie 1903, S. 644.

säure einen gelben, pulverigen Niederschlag. Die Zusammensetzung des Körpers ist: C = 40.59 % H = 4.79 %, N = 26.24 % O = 28.38 %.

Hier ist wohl auch das Vernin[1]) anzureihen, ein Körper unbekannter Konstitution, der beim Kochen mit Salzsäure Guanin liefert und der Formel $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3H_2O$ entspricht. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich, unlöslich in Alkohol, fällbar durch $AgNO_3$ und $Hg(NO_3)_2$, durch Phosphorwolframsäure und Pikrinsäure. Letztere gibt eine allmählich sich ausscheidende Kristallisation. Bleiessig und Kupferazetat fällen nicht. Mit HNO_3 eingedampft liefert Vernin einen gelblichen Rückstand, der, mit NH_3 befeuchtet, rotgelb wird. Schulze und Bosshard erhielten den Körper aus Mutterkorn auf folgende Art: die wässerigen Auszüge werden mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltriert und im Filtrat nach Beseitigung des Bleies das Vernin mit $Hg(NO_3)_2$ gefällt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, mit H_2S zerlegt, das HgS abfiltriert und das Filtrat nach der Neutralisation mit NH_3 eingedampft; während des Eindampfens muß noch zeitweise NH_3 zugefügt werden, damit die Reaktion stets schwach basisch bleibt. Schließlich scheidet sich das Vernin zunächst amorph ab, wird filtriert und aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei es in Nadeln ausfällt. Die Analyse der nicht ganz aschenfreien Substanz ergab im Mittel C = 42.21 %, H = 4.92 % und N = 24.52 % (die obige Formel verlangt C = 42.47 %, H = 4.42 % und N = 24.78 %). Die lufttrockne Substanz enthält 10.80 % H_2O (gegen 10.67 % der Theorie). Das Silbersalz ist gallertig, in Wasser schwer löslich und enthält 32.06 % Ag (gegen 32.43 % der Theorie). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht, wie erwähnt, Guanin. Aus 1 kg Mutterkorn erhält man im Maximum 1 g Vernin. Von den anderen Purinkörpern läßt sich das Vernin dadurch trennen, daß es mit $AgNO_3$ in neutraler Lösung fällbar ist, oder dadurch, daß sein Silbersalz sich in NH_3 löst, vom Asparagin dadurch, daß es in Wasser viel schwerer löslich ist wie dieses.

11. Basen.

Die bisher bekannt gewordenen Basen der höheren Pilze gehören zu den Aminen der Fettreihe und stehen, soweit sie näher untersucht sind, zum Trimethylamin in näherer Beziehung. Das letztere selbst sowie das mehrfach beobachtete Cholin sind wohl Abbauprodukte des Lecithins. Ein eigentliches Alkaloid, ein Derivat des Pyridins oder ähnlicher zyklischer Verbindungen, ist mit Sicherheit bisher nicht in Pilzen aufgefunden worden.

---

1) Schulze und Bosshard, Zeitschr. für physiol. Chemie 10, S. 80 u. 326 (1886); Journ. für prakt. Chemie 32, S. 432 (1885).

Die hierher gehörigen Körper finden sich stets nur in sehr geringer Menge in den Pilzen, und zwar, wie es scheint, zumeist in der Form von Salzen vor. Ihre Isolierung ist oft schwierig und kompliziert. Daher sind nur wenige derselben bisher in reinem Zustand dargestellt werden.

Methylamin findet sich nach Dragendorff im Mutterkorn, wenn dieser längere Zeit gelegen hat, und kann daraus durch Destillation mit Lauge gewonnen werden (siehe S. 234). Schmieder[1]) erhielt aus dem *Polyporus officinalis* durch Destillation mit Kalkmilch, Eindampfen des Destillates mit Salzsäure und Kristallisation aus Alkohol das salzsaure Methylamin. Das goldgelbe Platindoppelsalz ergab im Mittel 41.63 % Pt (gegen 41.56 % der Theorie). Auch das Pikrat wurde dargestellt, aber nicht analysiert. Die relative Menge der Base ist sehr gering (siehe auch bei Tanrets Ergotinin S. 79).

Trimethylamin $N(CH_3)_3$. Kußmaul und Bornträger[2]) fanden diesen Körper im Fliegenpilz. Schon Apoiger[3]) hatte eine aasartig (?) riechende Base in diesem Pilz angegeben. Zur Gewinnung der Base verfährt man nach den beiden oben genannten Autoren so, daß man den frischen Pilz mit Kalilauge destilliert, das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und eindampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, um das $(NH_4)_2SO_4$ abzutrennen. Die alkoholische Lösung liefert nach dem Eindampfen ein in Blättchen kristallisierendes, zerfließliches Salz, das beim Erwärmen den Geruch der Heringslake zeigt. Mit $Al_2(SO_4)_3$-Lösung gemischt, gibt das Sulfat große oktaedrische Kristalle von Trimethylaminalaun. Ob Trimethylamin oder Propylamin vorliegt, lassen die Autoren unentschieden. Doch ist die Substanz jedenfalls Trimethylamin, und dieser Körper im Fliegenpilz mit Cholin und Muskarin in genetischem Zusammenhang. Nach Walz[4]) kommt der Körper auch im Mutterkorn vor. Wenzell[5]) hielt denselben für Propylamin infolge einer (damals begreiflichen) Verwechslung. Ganser[6]) bestreitet die Angabe von Walz. Nach Dragendorff klären sich diese widersprechenden Behauptungen dadurch auf, daß im frischen Mutterkorn nur wenig oder kein Trimethylamin vorhanden ist, und sich erst beim längeren Liegen aus komplizierteren Stickstoffverbindungen bildet. Ob dasselbe mit den giftigen Basen des Mutterkorns in direkter Beziehung steht, ist nicht

1) Über Bestandteile des *Polyporus offic.* Fr., Dissertation, Erlangen 1886.

2) Neues Jahrbuch der Pharmazie 24, S. 242; Verhandl. des naturhistor. Vereins zu Heidelberg I, 18.

3) Buchners Repertorium 3. Reihe 7, S. 283.

4) Jahrbuch der Pharmazie 24, S. 242.

5) American journal of pharmacy 1864, S. 193; Referat: Archiv der Pharmazie 200 (1872), S. 256.

6) Archiv der Pharmazie 194 (1870), S. 195.

bekannt. Wittstein gründet den Nachweis von Mutterkorn im Mehl darauf, daß sich beim Erwärmen mutterkornhaltigen Mehles mit Lauge der charakteristische Geruch des Trimethylamins bemerkbar macht. Die Methode ist nicht scharf. Nach Rademaker und Fischer[1]) kommt die Base auch im Kornbrand (*Ustilago maydis* Tul.) vor (siehe S. 90).

Cholin, $(CH_3)_3N\langle{}^{OH}_{CH_2-CH_2OH}$.

Diese Base ist mehrfach in Pilzen beobachtet worden. Sie kann wohl vielfach als Spaltungsprodukt des Lecithins angesehen werden, wenn auch diese Bildungsweise nicht die einzig mögliche ist. Zur Gewinnung des Cholins wird der alkoholische Pilzextrakt eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und die Lösung mit Bleiessig gefällt. Im Filtrat von der Bleifällung wird das Blei durch H_2S beseitigt; man dampft ein, nimmt den Rückstand mit HCl-haltigem Alkohol auf und fällt nach dem Filtrieren mit Sublimatlösung, welche das Cholin niederschlägt. Die Quecksilberfällung wird mit heißem Wasser ausgezogen, in welchem die Cholinverbindung löslich ist. Die Lösung wird mit H_2S vom Quecksilber befreit, eingedampft und nun mit $AuCl_3$ gefällt. Auch mit Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismutjodid läßt sich das Cholin ausfällen. Daher geht es auch in die betreffenden Fällungen bei der Gewinnung des Muskarins mit ein und muß von letzterem getrennt werden; diese Trennung ist schwierig (siehe daselbst).

Der Nachweis des Cholins geschieht am besten durch die Reaktion von Florence[2]): man behandelt die auf dem Objektträger eingedunstete Probe mit einer Jodjodkaliumlösung (zwei Teile Jod, sechs Teile Jodkalium, 100 Teile Wasser), wobei sich braunschwarze, feine Kriställchen bilden.

Das Cholin ist fest, sehr zerfließlich und stark basisch. In Pilzen wurde es von Schmiedeberg und Harnack[3]) zuerst gefunden und zwar im Fliegenpilz. Sie hielten es für ein Homologes des Cholins und nannten es Amanitin, ein Name, der jetzt natürlich gegenstandslos geworden ist. Böhm[4]) isolierte es nach dem von Schmiedeberg (s. Muskarin) angegebenen Verfahren aus *Boletus luridus* Schaeff. jedoch mit folgender Modifikation: nach der Fällung mit Bleiessig dampft man ein und schüttelt den dünnen Sirup mit Tierkohle, wodurch man eine reinere Fällung mit Kaliumquecksilberjodid erhält, das man in konzentrierter Lösung verwendet; Zusatz von Säure ist bei der Fällung zu vermeiden. Man arbeitet vorteilhaft in

1) Chem. Zentralblatt 1887, S. 1257.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 39, S. 1 (1900).

3) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1876, S. 803.

4) Archiv für experimentelle Pathologie 19, S. 159; Chem. Zentralblatt 1885, S. 250.

kleinen Portionen. Der Niederschlag wird nicht gewaschen, sondern abgepreßt und direkt mit Silberoxyd verrieben; dann filtriert man, wäscht aus, neutralisiert das Filtrat genau mit Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff, beseitigt das Quecksilbersulfid, dampft ein, nimmt mit Alkohol auf und läßt kristallisieren. Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 0.01 % auf frische Pilze (0.1 % auf Trockensubstanz) berechnet; doch war das Präparat muskarinhaltig. Zur Reindarstellung des Cholins löst man das salzsaure Salz in Alkohol, fällt mit Platinchlorid, wäscht mit Alkohol aus und kristallisiert die Fällung aus Alkohol um. Die Analyse ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen C = 19.76 %, H = 4.71 % und Pt = 31.62 % (gegen C = 19.38 %, H = 4.52 % und Pt 31.98 % der Theorie). Die Identität wurde ferner durch Bildung des synthetischen Muskarins mittels Oxydation nachgewiesen. In den Mutterlaugen des Cholinplatindoppelsalzes ist Muskarin enthalten. Auf gleiche Weise wurde Cholin (neben Muskarin) aus *Amanita pantherina* DC. dargestellt. Seine Menge betrug 0.1 % der Trockensubstanz. Auch in *Helvella esculenta* Pers. fanden Böhm und Külz[1]) den Körper, Brieger[2]) hat ihn im Mutterkorn konstatiert, eine Beobachtung, welche neuerdings von Kraft[3]) bestätigt wurde.

Cholin ist giftig, seine Wirkung in mancher Beziehung der des Muskarins ähnlich; es bewirkt schwache Blutdrucksteigerung, Lähmung der Respiration, Alteration des Nervenapparates, besonders der peripheren Muskelnerven (ähnlich wie Curare), bei Fröschen auch Pupillenverengerung.

Muskarin,

$$N\begin{cases}(CH_3)_3\\ CH_2—COH + H_2O\\ OH\end{cases} \quad \text{oder} \quad N\begin{cases}(CH_3)_3\\ CH_2—CH\begin{cases}OH\\ OH\end{cases}\\ OH\end{cases}.$$

Dieser interessante Körper ist im Fliegenpilz enthalten. Nachdem sich früher verschiedene Forscher[4]) vergeblich bemüht hatten, das giftige Prinzip des Fliegenpilzes zu isolieren, gelang es Schmiedeberg und Koppe im Jahre 1869[5]), die Base, welche hauptsächlich die giftigen Eigenschaften des Pilzes bedingt, rein darzustellen.

Die Isolierung ist ziemlich umständlich: die an der Luft oder bei sehr mäßiger Wärme getrockneten Pilze (bei Verarbeitung des frisch ausgepreßten Saftes ist die Abscheidung viel umständlicher und verlustreicher) werden gepulvert und mit starkem, heißem Alkohol erschöpfend

1) Archiv für experimentelle Pathologie 19, S. 87 (1885).
2) Zeitschr. für physiolog. Chemie 11, S. 184 (1887).
3) Archiv der Pharmazie 244, S. 336; Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 1573.
4) Schmiedeberg und Koppe, Das Muskarin, Leipzig 1869, S. 12 ff.
5) Ebenda S. 4 ff.

ausgezogen. Der nach dem Verdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das Unlösliche abfiltriert und die wässerige Lösung mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Der Bleiniederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit H_2S entbleit und der überschüssige H_2S durch Eindampfen entfernt. Aus der gelblich gefärbten Flüssigkeit kann das Muskarin mit Jodquecksilberjodkalium oder Jodwismutjodkalium gefällt werden. Die Quecksilberlösung darf durchaus kein überschüssiges Jodkalium enthalten, da dieses die Fällung verhindert. Mit dem Hg-Salz erhält man die Base reiner, mit Bi-Salz in etwas größerer Ausbeute. Man fällt also, bis keine Vermehrung des Niederschlages mehr erfolgt, und filtriert, nachdem man etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat. Da die Fällung keine vollständige ist, wird das Filtrat mit Ätzbaryt bis zur schwachen Alkalität versetzt, mit H_2S vom Quecksilber befreit, und nachdem das HgS abfiltriert worden ist, wird das Jod mit Bleiessig, das überschüssige Blei mit Schwefelsäure gefällt, jedesmal filtriert, die freie Essigsäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt und schließlich die Lösung neuerdings mit dem Quecksilberreagens gefällt. Diese Prozedur muß eventuell noch ein- bis zweimal wiederholt werden. Die sämtlichen Hg-Niederschläge werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, mit dem gleichen Volumen feuchten Ätzbaryts versetzt, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zum Filtrat setzt man Silbersulfat und verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Man filtriert vom Ag_2S, AgJ und $BaSO_4$ ab, versetzt mit überschüssigem Ätzbaryt, filtriert, leitet Kohlensäure zur Fällung des noch vorhandenen Bariumhydroxyds durch die Lösung und verdunstet dieselbe, nachdem das Bariumkarbonat abfiltriert wurde, vorsichtig zur Trockne. Diesen Rückstand extrahiert man mit absolutem Alkohol und läßt denselben bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Vakuum verdunsten. Der schwach bräunliche Sirup, welcher Muskarinkarbonat oder ein Gemenge von diesem und freiem Muskarin enthält, kristallisiert allmählich in dünnen Blättchen. Diese Kristallisation enthält aber auch Cholin, und die Trennung des Muskarins von diesem Körper ist schwierig. Man verwandelt das Basengemisch in die Chloride und bringt dieselben in trockenem Zustand auf Filtrierpapier: das hygroskopische Muskarinsalz zerfließt und wird vom Papier eingesogen, während das Cholinsalz zurückbleibt. Die Trennung kann auch dadurch erfolgen, daß man die Chloride der beiden Basen in die Goldchloriddoppelsalze verwandelt. Das Chlorgolddoppelsalz des Muskarins ist schwerer löslich als das des Cholins. Durch fraktionierte Kristallisation oder fraktionierte Fällung mit Goldchlorid lassen sich die beiden Basen voneinander trennen. Wird die oben erwähnte, mit Ätzbaryt versetzte Lösung statt mit Kohlensäure genau mit Schwefelsäure neutralisiert, an einem warmen Orte

eingedunstet, wobei die Reaktion neutral bleiben muß, der erhaltene Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert und diese Lösung über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man das Muskarinsulfat als sirupöse, später kristallinisch erstarrende, zerfließliche Masse, welche, falls sie noch gefärbt sein sollte, durch Behandlung mit Tierkohle gereinigt werden kann. Aus dem Sulfat kann die freie Base durch Versetzen der Lösung mit einem geringen Überschuß von Ätzbaryt, Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure im Vakuum, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und abermaliges Verdunsten über Schwefelsäure erhalten werden. In letzter Zeit hat Harmsen[1]) ein etwas abweichendes Verfahren angegeben, um Muskarin darzustellen: der frische Pilz wird in zerkleinertem Zustand mit 96 %igem Alkohol übergossen und mehrere Wochen mazeriert, sodann die Flüssigkeit zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand mit 96 %igem Alkohol aufgenommen. Das nun erhaltene Filtrat wird wieder zum Sirup eingedampft, mit Sand verrieben, im Exsikkator getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahiert. Der Rückstand dieser alkoholischen Lösung wird in Wasser aufgenommen, eventuell mit Tierkohle entfärbt, mit Soda versetzt und mit Äther extrahiert, in welchem sich das Muskarin entgegen der Angabe Schmiedebergs lösen soll.

Der Gehalt des Pilzes an Muskarin ist sehr gering. Schmiedeberg und Koppe (s. o.) geben an, daß sie aus 1 kg konsistenten Extrakts 0.7—0.8 g Muskarinsulfat, ein anderes Mal aus 30 g (eines 30 Jahre! alten Materials) 0.006 g reines Muskarinsulfat erhielten. Nach Harmsen (s. o.) ist der Muskaringehalt frischer Pilze viel (etwa zehnmal) größer, als Schmiedeberg angibt, und beträgt 0.016 g pro 100 g Lebendgewicht. Nach der Methode Schmiedebergs geht viel Muskarin durch die Fällung mit Bleiessig und Ammoniak verloren. Die Verteilung der Base im gefärbten und ungefärbten Teil des Hutes ist ziemlich gleichmäßig.

Die Eigenschaften des Muskarins sind folgende: es bildet sehr zerfließliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht, sehr wenig in Chloroform, gar nicht in Äther lösliche Kristalle. Gewöhnlich erscheint es als farbloser Sirup. Trockenes Muskarin zerfließt beim Erwärmen, bräunt sich bei etwa 80°, über 100° wird es fest, schmilzt hierauf abermals unter Entwicklung eines schwachen, tabakähnlichen Geruches und verbrennt schließlich ohne Neigung zum Sublimieren. Das Sulfat bräunt sich bei 100° ein wenig, stärker über 130°, worauf sich bei 150—160° ein brenzlicher Geruch zeigt. Beim weiteren Erhitzen schmilzt die Masse unter Schwärzung. Das Muskarin ist eine starke Base: es fällt Kupfer und Eisen aus ihren Lösungen als Hydroxyde,

---

1) Archiv für experiment. Pathologie 50 (1903), S. 361; Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 384.

zieht Kohlensäure aus der Luft an und bildet mit ihr ein ziemlich beständiges Karbonat. Durch Kochen mit verdünntem Ätzkali wird das Muskarin nicht verändert, beim Erhitzen mit festem, feuchtem Ätzkali entsteht ein eigentümlich widerlicher, fischartiger Geruch (wahrscheinlich zum Teil von Trimethylamin herrührend), gleichzeitig bildet sich reichlich Ammoniak. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure geben weder beim Stehen, noch beim Erwärmen eine Farbenänderung. Auch MnO_2 und konzentrierte Schwefelsäure geben keine Reaktion, ebensowenig Chlorwasser. Kaliumbichromat und konzentrierte Schwefelsäure, sowie übermangansaures Kalium wirken oxydierend. Bromwasser erzeugt in einer Lösung von Muskarinsulfat einen gelben, bald verschwindenden Niederschlag. Jodjodkalium und wässerige Jodlösung fällen nicht, Gerbsäure fällt das Sulfat nicht, die freie Base nur in konzentrierterer Lösung, der Niederschlag löst sich leicht in mehr Wasser oder in Alkohol. Kaliumbichromat und Pikrinsäure geben keine Niederschläge. Kaliumquecksilberjodid gibt einen gelben Niederschlag, der anfangs amorph und in Alkohol und Äther ziemlich löslich ist, später kristallinisch wird. Aus verdünnten Lösungen scheidet er sich in oktaedrischen, irisierenden Kristallen ab, welche sehr schwer in Äther, leichter in Alkohol, sehr leicht in Jodkaliumlösung löslich sind. Kaliumwismutjodid gibt einen amorphen roten Niederschlag, welcher kristallinisch wird, in Alkohol und Äther unlöslich, in Jodkalium schwer löslich ist. Sublimatlösung läßt mäßig konzentrierte Lösungen des Muskarinsulfates anfangs unverändert, beim Stehen scheiden sich ziemlich große, glänzende Kristalle eines Doppelsalzes aus. Platinchlorid, Kaliumplatinzyanür und gelbes Blutlaugensalz geben keine Fällungen. Goldchlorid gibt sofort einen feinkörnigen Niederschlag. Phosphormolybdänsäure erzeugt einen flockigen, Phosphorwolframsäure einen körnigen Niederschlag, beide werden nicht kristallinisch.

Von Salzen des Muskarins kennt man 1. das Chlorid $C_5H_{14}NO_2Cl$, welches aus der freien Base mit Salzsäure oder aus dem Platinchloriddoppelsalz hergestellt werden kann, indem man das letztere mit überschüssigem Chlorkalium eindampft, den Rückstand mit einem Gemisch von $^4/_5$ Alkohol und $^1/_5$ Chloroform auszieht und diese Lösung zur Kristallisation bringt. Es bildet farblose, zerfließliche Kristalle und liefert mit Ag_2O und Wasser freies Muskarin. 2. Das Sulfat, farblose, zerfließliche Kristalle. 3. Das Platindoppelsalz $(C_5H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 2\ H_2O$. Gelbe Nadeln oder Oktaeder, in Alkohol schwer löslich. Es verliert sein Kristallwasser bei 150—155°. 4. Das Golddoppelsalz $C_5H_{14}NO_2Cl.AuCl_3$. Gelbe, körnige Fällung, in Wasser schwerer löslich wie das Cholindoppelsalz. Es gibt, mit PbO erhitzt, Trimethylamin, mit Schwefelwasserstoff behandelt, Cholin.

Die physiologischen Wirkungen des Muskarins auf den tierischen

und menschlichen Organismus sind sehr bemerkenswert. Die Wirkung auf das Blutkreislaufsystem besteht nach subkutaner Applikation bei Fröschen in einer auffallenden Herabsetzung des Blutdruckes und der Pulsfrequenz, welche mit diastolischem Herzstillstand endet; derselbe wird durch Vagusdurchschneidung nicht aufgehoben und tritt schon bei Anwendung von $^1/_{20}$—$^1/_{40}$ mg ein. Bei Säugetieren (Hunden, Katzen), sowie beim Menschen sinkt der Blutdruck anfangs ebenfalls, um aber bald wieder zu steigen, während die Pulsfrequenz (bei kleiner Dosis) gesteigert ist. Die Respiration wird nach kleiner Dosis beschleunigt, nach großer sehr herabgesetzt, es tritt Dyspnoe und schließlich Stillstand der Atembewegungen (in der Exspiration) ein. Auf das Auge wirkt das Muskarin pupillenverengend und zwar bei subkutaner Anwendung rasch bei Katzen, weniger bei Hunden und Menschen. Bei lokaler Applikation auf das Auge erzeugt es beim Menschen Akkommodationskrampf, später, jedoch nicht konstant, Myose. Weitere Symptome der Muskarinvergiftung sind: Speichel- und Tränenfluß, Vermehrung der Gallen- und Pankreassekretion, Herabsetzung der Harnausscheidung. Die letale Dosis beim Menschen ist bei Einführung per os 0.525 g. Auffallend ist die antagonistische Wirkung des Atropins, welches sowohl den diastolischen Stillstand des Froschherzens wie die Myose des Katzenauges, die primäre Respirationsbeschleunigung, die Dyspnoe, den Speichelfluß usw. aufhebt und selbst bei fünffacher letaler Dosis und vorgeschrittener Vergiftung bei Tieren noch lebensrettend wirkt.

Übrigens beruht die Giftwirkung des Fliegenpilzes nicht bloß auf der Anwesenheit des Muskarins, sondern auch auf dem Vorhandensein eines Toxins (siehe daselbst).

Über die chemische Konstitution und Synthese des Muskarins liegt eine Reihe von Arbeiten vor, ohne daß eine völlige Sicherstellung seiner chemischen Beschaffenheit erzielt worden wäre. Harnack[1]) stellte fest, daß sich beim Erhitzen des Muskarins Trimethylamin bildet. Da sich das Muskarin vom Cholin nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffs unterscheidet, liegt es nahe, dasselbe ebenfalls den Ammoniumbasen anzureihen. Das Muskarin ist das Oxydationsprodukt des Cholins. Diese Oxydation gelingt durch Erhitzen des Cholinchlorids mit sehr starker Salpetersäure, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Fällung mittels $PtCl_4$ oder auch durch direkte Oxydation des Cholinplatindoppelsalzes mit Salpetersäure und Umkristallisieren des in kaltem Wasser schwer löslichen Teiles des Reaktionsproduktes aus heißem Wasser. Die Konstitution des Cholins ist durch dessen Synthese sichergestellt:

$$(CH_3)_3{\equiv}N{<}\begin{matrix}OH\\CH_2{-}CH_2OH\end{matrix}.$$

1) Archiv für experimentelle Pathologie 4, S. 82.

Dementsprechend liegt es nahe, für das Muskarin, $C_5H_{15}NO_3$, die Formel anzunehmen:

$$(CH_3)_3{\equiv}N{<}{}^{OH}_{CH_2-CH(OH)_2} \quad \text{oder} \quad (CH_3)_3{\equiv}N{<}{}^{OH}_{CH_2-COH} + H_2O\,.$$

Durch die synthetische Darstellung des Muskarins aus Cholin, welche von Schmiedeberg und Harnack[1]) entdeckt wurde, schien die Konstitution des Muskarins vollkommen sichergestellt. Die obige Konstitutionsformel erklärt die Bildung von Trimethylamin beim Erhitzen, die Reduzierbarkeit des Muskarins zu Cholin (siehe das Golddoppelsalz), sowie die alkalische Reaktion dem neutralen Betain gegenüber (durch die Anwesenheit der aldehydischen Gruppen —COH resp. $-CH{<}{}^{OH}_{OH}$). Das Betain erscheint dann als das Oxydationsprodukt des Muskarins:

$$(CH_3)_3N{<}{}^{OH}_{CH_2-CH{<}{}^{OH}_{OH}} + O = (CH_3)_3N{<}{}^{O}_{CH_2}{>}CO + 2H_2O\,.$$

Eine derartige Reaktion ist von E. Fischer ausgeführt worden (s. S. 69).

Es zeigte sich aber bald, daß das künstliche Muskarin, so ähnlich es in seinen chemischen Eigenschaften dem Pilzmuskarin ist, in bezug auf die physiologische Wirkung von demselben verschieden ist. R. Böhm fand, daß die curareartige Wirkung beim künstlichen Produkt bedeutend intensiver ist wie beim natürlichen.

Man versuchte nun andere Methoden der synthetischen Darstellung und erhielt mehrere dem Muskarin sehr nahestehende Körper, welche im folgenden besprochen werden sollen. H. Lochert[2]) ließ $N(CH_3)_3$ auf Monobromazetal

$$CH_2Br-CH{<}{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

einwirken, wobei sich das kristallisierte Additionsprudukt:

$$(CH_3)_3N{<}{}^{Br}_{CH_2-CH{<}{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}}$$

bildet, welches mit feuchtem Silberoxyd die starke Base

$$(CH_3)_3N{<}{}^{OH}_{CH_2-CH(OC_2H_5)_2}$$

liefert; diese erscheint als ein Äther des Muskarins. In ganz analoger Weise erhielt schon früher J. Berlinerblau[3]) durch Erhitzen von Monochlorazetal mit salzsaurem Trimethylamin für sich oder in alkoholischer

1) Archiv für experimentelle Pathologie 6, S. 101 u. Chem. Zentralbl. 1875, S. 629.

2) Bulletin de la société chimique de Paris 3, S. 858; Chem. Zentralblatt 1890, II, S. 207.

3) Berliner Berichte 17, S. 1139 (1884).

Lösung im geschlossenen Rohr auf 100—120° durch 3—4 Tage, nach dem Abblasen der unveränderten Stoffe mit wenig Wasserdampf und Entfernung des letztes Restes Trimethylamin durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd auf dem Wasserbad ein Basengemisch, welches Kohlendioxyd aus der Luft anzieht, und dessen salzsaure Salze über Schwefelsäure im Exsikkator in farblosen Nadeln kristallisieren. Behandelt man dieses Salzgemisch mit Platinchlorid, so erhält man zweierlei Kristalle, sechsseitige Tafeln und Oktaeder. Durch fraktionierte Fällung gelingt es zunächst, hauptsächlich die oktaedrischen Kristalle zu erhalten. Die Destillate von der Einwirkung des Trimethylamins auf das Monochlorazetal ergaben fast nur die rhombischen Kristalle. Diese letzteren sind orangegelb, schwer löslich in kaltem Wasser, aus heißem gut kristallisierbar, haben kein Kristallwasser und lassen sich bei 110° ohne Zersetzung trocknen. Die Analyse gibt 26.1 % Pt, 27.94 % C, 5.8 % H und 3.85 % N, während die Formel $(C_9H_{22}O_2NCl)_2PtCl_4$: 25.95 % Pt, 28.3 % C, 5.76 % H und 3.67 % N verlangt. Die Kristalle stellen offenbar den Körper

$$2\left[(CH_3)_3N{<}^{CH_2-CH(OC_2H_5)_2}_{Cl}\right]PtCl_4,$$

also das Platindoppelsalz des Muskarinäthers dar, den, wie erwähnt, Lochert ebenfalls synthetisch erhielt. Das Golddoppelsalz des Körpers ist rhombisch kristallisiert, bildet gelbe Nadeln, noch schwerer löslich in Wasser wie das Platinsalz, in Alkohol leichter löslich. Die oben erwähnten oktaedrischen Kristalle wurden mehrfach aus verdünntem Alkohol kristallisiert und bei 110° getrocknet. Ihre Analyse ergibt: C = 19.55 %, H = 4.7 %, Pt = 32.3 %. Das Cholindoppelsalz erfordert: C = 19.50 %, H = 4.50 %, Pt = 31.5 %. Das Muskarindoppelsalz (ohne H_2O): C = 19.60 %, H = 3.92 %, Pt = 32.00 %.

Berlinerblau entscheidet sich für die erste Formel, weil das Cholindoppelsalz in rhombischen Tafeln kristallisiert, und weil er durch Verseifung des Muskarinäthers mit Ätzbaryt und Darstellung des salzsauren und daraus des Platindoppelsalzes zu demselben Platinsalz mit oktaedrischen, respektive tetraedrischen Kristallen gelangte. Die Azobenzolsulfosäure gibt Rotfärbung, Phenylhydrazin eine Trübung; beide Reaktionen deuten auf einen Aldehyd. Besonders bemerkenswert ist die herzlähmende Wirkung besonders der eigentlichen Base, weniger stark des Äthers, welche ganz mit der des natürlichen Muskarins übereinstimmt.

Schon früher hatte J. Bode[1]) einen andern Körper der Muskaringruppe dargestellt, den er Isomuskarin nannte. Durch Einwirkung von HOCl auf Trimethylvinylammoniumchlorid

$$(CH_3)_3N{<}^{CH=CH_2}_{Cl}$$

1) Liebigs Annalen 267, S. 291.

erhielt er das Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid, dem die Formel

$$(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CHCl-CH_2OH} \quad \text{oder} \quad (CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH.OH-CH_2Cl}$$

zukommt, und aus dieser Substanz durch Behandlung mit überschüssigem feuchten Silberoxyd, darauffolgende Neutralisation mit Salzsäure, Eindampfen und Fällen mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches die Zusammensetzung:

$$\left[(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH.OH-CH_2OH}\right]_2 PtCl_4$$

hat. Es bildet kleine gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 264°, welche in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heißem löslich sind (Pt-Gehalt 29.96 %). Das Golddoppelsalz

$$(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CHOH-CH_2OH.AuCl_3},$$

bildet goldgelbe, wenig lösliche Nadeln mit dem Schmelzpunkt 237°. Die Analyse ergibt 42.74 % Au. Das Isomuskarin hat ein wesentlich anderes Verhalten in toxikologischer Hinsicht[1]) wie das natürliche und synthetische Muskarin: bei Säugetieren wird der Blutdruck gesteigert (bei Muskarin erniedrigt), Darm und Iris nicht beeinflußt, nur auf die Vogeliris wirkt das Isomuskarin verengend. Erregung der zentralen Vagusganglien, verbunden mit Pulsverlangsamung wird auch beobachtet. Auf Frösche wirkt es ähnlich, aber schwächer wie Muskarin: es erzeugt diastolische Herzaktion, welche verlangsamt wird, aber nicht zum Stillstand führt und nicht durch Durchschneidung der nervi vagi, wohl aber durch Atropin aufgehoben wird.

E. Fischer[2]) erhielt durch Einwirkung von CHJ_3 auf Azetalamin $NH_2-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$ (vier Gewichtsteile des ersteren auf drei Gewichtsteile des zweiten Körpers und sechs Teile Methylakohol) durch zweistündiges Kochen auf dem Wasserbad, Zusatz von 1 1/2 Teilen gepulverten Ätzkalis, Umschütteln, Zufügen von vier Teilen CHJ_3, zweistündigem Kochen, abermaligen Zusatz von 1 1/2 Teilen gepulverten Ätzkalis, nochmaliges Zufügen von vier Teilen Jodmethyl und nochmaliges zweistündiges Kochen, Abfiltrieren vom Jodkalium und Eindampfen zur Trockne eine braune Kristallmasse, welche mit Alkohol extrahiert wird. Die heiße alkoholische Lösung wird mit dem 1 1/2 fachen Volumen Äther versetzt, filtriert und einige Zeit stehen gelassen, worauf sich Kristalle abscheiden, welche der Formel

$$(CH_3)_3N{<}^{J}_{CH_2-CH(OC_2H_5)_2}$$

1) Liebigs Annalen 267, S. 253.

2) Berliner Berichte 26, S. 468.

entsprechen (Jodgehalt 41.5%) und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Mit feuchtem Ag_2O und darauf mit Salzsäure behandelt, liefert der Körper das Chlorid in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln. Mit $PtCl_4$ wird das Doppelsalz erhalten, welches der Formel

$$\left[(CH_3)_3N\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown CH_2CH(OC_2H_5)_2\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

entspricht (Platingehalt 25.8%). Behandelt man das, wie oben angegeben, hergestellte Chlorid der Base nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbad mit der sechsfachen Menge rauchender Salzsäure durch eine Stunde und dampft auf dem Wasserbad zur Sirupdicke ein, so erhält man nach dem Stehen über Schwefelsäure im Exsikkator ein Salz, das in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Azeton und Eisessig sehr schwer, in Äther fast unlöslich ist. Mit $PtCl_4$ bildet sich das schön kristallisierende, morgenrote Doppelsalz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Es kristallisiert monoklin und entspricht der Formel

$$\left[(CH_3)_3N\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown CH_2—COH\end{matrix}\right]_2 PtCl_4 + 2H_2O.$$

Die Analyse ergibt $H_2O = 5.5\%$ in der getrockneten Substanz $C = 18.9\%$, $H = 4.5\%$, $Pt = 29.9\%$. Das erstgenannte Salz ist mit dem der entsprechenden Berlinerblauschen Base identisch, das zweite ist in mannigfacher Beziehung verschieden, doch glaubt Fischer, daß das Salz nicht ganz rein gewesen sei. Ob die zweite Base mit dem natürlichen Muskarin identisch sei, läßt Fischer unentschieden.

Nothnagel[1]) untersuchte vergleichend die bisher dargestellten Körper der Muskaringruppe, und zwar: 1. das Isomuskarin, 2. die Berlinblausche Base, 3. das Cholinmuskarin und 4. das Pilzmuskarin. 1. Bezüglich des erstgenannten Körpers sei auf die oben besprochene Arbeit Bodes verwiesen. Das Isomuskarin ist sicher verschieden von den andern Muskarinen. 2. Die Berlinerblausche Base (identisch mit der Fischerschen), also Anhydromuskarin, zeigt in Mengen bis 0.01 g keinen Einfluß auf das Froschherz, ebensowenig auf das Katzenauge und die herzhemmenden Vagusteile des Säugetierherzens selbst bei direkter Injektion von mehreren Zentigrammen in die Vena jugularis Dagegen bewirkt es wie die meisten Ammoniumbasen starke Speichel- und Schweißabsonderung. Der Tod der Säugetiere erfolgt durch Lähmung der Respiration. Die Eigenschaften der Platin- und Golddoppelsalze stimmen mit den Berlinerblauschen Angaben überein. Essigsaures Phenylhydrazin liefert ein zersetzliches, noch nicht rein dargestelltes Hydrazin. Cholinmuskarin liefert keine solche Verbindung. 3. Das letztere (nach der

1) Berliner Berichte 26, S. 801.

Methode von Schmiedeberg und Harnack dargestellt) liefert Platin- und Golddoppelsalze mit den von den beiden Forschern angegebenen Formeln:

$$\left[(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH_2-CH(OH)_2}\right]_2 PtCl_4 \quad \text{und} \quad (CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH_2-CH(OH)_2} . AuCl_3 .$$

Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid wirken nicht azidylierend wie beim Cholin, sondern wasserentziehend ein. Es entsteht ein Salz der Formel

$$\left[(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH_2-COH}\right]_2 PtCl_4 + H_2O ,$$

welches in Oktaedern kristallisiert und den Schmelzpunkt 228—229° zeigt. Bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein. Die Base ist ganz verschieden von der Berlinerblauschen Base. Vielleicht ist die Verbindung ein Anhydrid:

$$(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH_2-CHOH} \; {}_{CHOH-CH_2}{}^{Cl}{>}N(CH_3)_3 .$$
$$\diagdown_{O}\diagup$$

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cholinplatinchlorid erhält man als Nebenprodukt das Platindoppelsalz eines Salpetrigsäureester des Cholins:

$$\left[(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH_2-CH_2-O-NO}\right]_2 PtCl_4 + H_2O .$$

Dasselbe bildet bastartige Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 223—224°, gibt die Nitrosoreaktion, verliert bei 100° kein Wasser. Die Analyse ergibt C = 17.69%, H = 3.70%, N = 8.36% und Pt = 28.73%. Das entsprechende Golddoppelsalz schmilzt bei 240°.

Das synthetische Muskarin wirkt zum Unterschied vom natürlichen bei Fröschen schon in Mengen von $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ Milligramm auf die intermuskularen Nervenendigungen des Herzens lähmend, während natürliches Muskarin selbst bei 6 Milligrammen keine Spur einer Lähmung bewirkte. Ferner erzeugen ein bis zwei Tropfen einer einprozentigen Lösung auf der Vogelpupille in wenigen Minuten maximale Myose, während natürliches Muskarin wirkungslos bleibt. 4. Das Pilzmuskarin, nach Schmiedeberg und Koppe dargestellt, sehr schwierig trennbar vom Cholin durch die Platindoppelsalze, entspricht in seinen Doppelsalzen ganz den von seinen Entdeckern gemachten Angaben. Diese Doppelsalze stimmen auch in ihren physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung mit den betreffenden Verbindungen des Cholinmuskarins überein; die physiologischen Eigenschaften der beiden Basen sind aber, wie oben erwähnt, verschieden. 5. Ein äußerst ähnliches Platindoppelsalz wurde durch Reduktion des Betainchlorhydrates

$$(CH_3)_3N{<}^{Cl}_{CH_2-COOH}$$

mit Natriumamalgam unter zeitweisem Zufügen von Salzsäure, so daß die Reaktion schwach alkalisch bleibt, erhalten. Der Platingehalt desselben betrug 28.50%. Ob dasselbe mit einem der Muskarindoppelsalze identisch ist, muß erst untersucht werden.

Fischer[1]) hat die Identität seiner Base (s. o.) mit der Berlinerblauschen 1894 nachgewiesen, und Schmiedeberg hat konstatiert, daß diese Base in ihrer physiologischen Wirkung von Muskarin verschieden ist und mehr dem Cholin sich nähert. Trägt man in die zehnprozentige kalte Lösung des Chlorids so viel Ag_2O unter Umschütteln ein, bis eine filtrierte Probe beim Erhitzen mit ammoniakalischem Silbernitrat klar bleibt, säuert dann mit Salzsäure an und dampft ein, so erhält man das Betainchlorhydrat (Ausbeute 75% vom Aminoaldehyd), welches durch das Goldsalz identifiziert wurde. Die Berlinerblausche Base erscheint also als der Betainaldehyd: sie gleicht sonst den übrigen Aldehyden, unterscheidet sich aber von ihnen durch ihre Beständigkeit gegenüber Alkalien, besonders durch die Bildung aus Azetaltrimethylammoniumchlorid durch Kochen mit Ätzbaryt. Deshalb hält Fischer die Formel:

$$\begin{array}{rcl} & CH_2\text{—} & CHOH \\ & | & | \\ (CH_3)_3 & N\text{———} & O \end{array}$$

für wahrscheinlicher als die Formel

$$(CH_3)_3N\begin{cases} OH \\ CH_2\text{—}COH. \end{cases}$$

Aus den bisher gewonnenen Resultaten ergibt sich, daß die Synthese vier sowohl untereinander als auch dem Pilzmuskarin sehr ähnliche Körper geliefert hat, von denen aber keiner mit dem letztgenannten identisch ist. Bei der außerordentlichen Ähnlichkeit, welche besonders das Cholinmuskarin mit dem Pilzmuskarin zeigt, ist der Gedanke naheliegend, daß es sich um eine sterische Isomerie handelt. Leider findet sich keine Angabe, ob das natürliche Muskarin optisch aktiv ist. Zwei der oben erwähnten Formeln, nämlich die des Isomuskarins:

$$(CH_3)_3N\begin{cases} OH \\ CHOH\text{—}CH_2OH \end{cases}$$

und die des Betainaldehyds:

$$\begin{array}{rcl} & CH_2\text{—} & CH.OH \\ & | & | \\ (CH_3)_3 & N\text{———} & O \end{array}$$

enthalten einen asymmetrischen Kohlenstoff. Es ist anzunehmen, nachdem keine weiteren Angaben in der Literatur sich vorfinden, daß diese synthetischen Produkte optisch inaktiv sind, und demgemäß wäre es nicht

1) Berliner Berichte 27, S. 166.

unwahrscheinlich, daß das natürliche Muskarin eine der beiden optisch aktiven Formen des einen oder andern der zwei obigen Körper darstellt. Freilich ist noch zu bedenken, daß noch andere Formeln mit asymmetrischen Kohlenstoffen denkbar sind, welche aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben. Vor allem wichtig wäre es, das Vorhandensein oder Fehlen der typischen Aldehydgruppe durch die spezifischen Reaktionen festzustellen, da im ersteren Falle nur eine Strukturmöglichkeit vorhanden, und die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffs ausgeschlossen ist.

Neuere Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß das Muskarin auch in andern giftigen Pilzen enthalten ist (siehe unten).

Betain, $(CH_3)_3N\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle CO$, wurde von Kraft[1]) im Mutterkorn aufgefunden und aus dem wässerigen Auszug desselben mittels Jodwismutjodkalium[2]) isoliert.

Neurin, $(CH_3)_3N\langle{}^{OH}_{CH=CH_2}$, soll nach Hofmann[3]) aus dem Fliegenpilz isoliert worden sein, doch gibt er darüber keine Literatur an.

Basen aus *Amanita pantherina* DC.

Böhm[4]) hat aus diesem Pilz nach dem von Schmiedeberg und Koppe für die Muskaringewinnung angegebenen Verfahren ein Basengemisch gewonnen, welches Cholin (siehe das.) und nicht unerhebliche Quantitäten einer giftigen Base enthält (aus 10 g des Gemisches der salzsauren Basen wurden 0.59 Chlorhydrat der giftigen Base erhalten). Die Trennung geschah mittels der Platindoppelsalze, von welchen das Cholindoppelsalz schwerer in Alkohol löslich ist. Die Trennung mittels Goldchlorid gelang nicht. Die giftige Base ist in ihrer toxischen Wirkung dem Muskarin des Fliegenpilzes ganz gleich und wahrscheinlich mit ihm identisch. Die gleiche Ansicht haben schon Schmiedeberg und Koppe[5]) geäußert. Nach Inoko[6]) enthält der Pantherschwamm auch noch ein atropinartig wirkendes Gift.

Basen aus *Amanita phalloides* Fr.

Die Untersuchungen über die giftigen Basen des Knollenblätterschwammes sind älteren Datums und sehr einer kritischen Nachprüfung bedürftig. Wahrscheinlich enthält auch diese Spezies Muskarin. Boudier[7])

---

1) Archiv der Pharmazie 244, S. 336; Chem. Zentralblatt 1906, II, S. 1571.

2) Chem. Zentralblatt 1897, I, S. 817.

3) Über die chem. Bestandteile einiger Pilze, Dissertation, Zürich 1906, S. 26.

4) Archiv für experimentelle Pathologie 19, S. 60; Chem. Zentralblatt 1885, S. 251.

5) Das Muskarin, Leipzig 1869, S. 92.

6) Chem. Zentralblatt 1893, II, S. 330.

7) Die Pilze 1867, S. 43 ff.

verfuhr zur Isolierung des giftigen Stoffes, den er Bulbosin nannte, folgendermaßen: der Pilzsaft wurde aufgekocht, filtriert und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; man filtrierte die dadurch bewirkte Ausscheidung ab und verdampfte den Alkohol. Dann wurde mit Bleiazetat gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft, wobei sich reichlich KCl abschied; der Rückstand wurde mit heißem, absolutem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten des Alkohols schied sich eine amorphe Masse aus, welche man beseitigte; hierauf wurde die alkoholische Lösung zur Sirupdicke eingedampft, wieder in wenig Wasser gelöst, zur Beseitigung von Säuren mit $CaCO_3$ digeriert und neuerdings filtriert. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit $KHCO_3$ im Überschuß versetzt, zur Trockne eingedampft und der völlig trockene Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen desselben blieb das sogenannte Bulbosin in sirupöser Form zurück. Weder den Körper selbst, noch seine Salze hat Boudier näher untersucht. Er hält ihn für verschieden von dem Gifte des Fliegenpilzes (Amanitin Letelliers) was übrigens belanglos ist, da das Muskarin damals (1867) noch nicht isoliert war. Im Wasser und Alkohol leicht löslich, ist der Körper fällbar durch Jodkaliumjodquecksiber, Jodjodkalium und Tannin. Salpetersäure färbt dunkelbraun, Schwefelsäure braunrot bis schwarz, Eisenchlorid braun, dann grün. Nach Letellier und Speneux[1]) sind im Knollenblätterpilz zwei giftige Körper vorhanden, ein scharfer, in Wasser und Alkohol löslicher und ein zweiter narkotischer, welcher Amanitin genannt wird (so nannte Letellier auch das giftige Prinzip des Fliegenpilzes). Die Darstellung des letzteren ist dem Boudierschen Verfahren sehr ähnlich; der kaltgepreßte Pilzsaft wird aufgekocht, filtriert und mit Bleizucker gefällt, das Filtrat entbleit, eingedampft, mit $AuCl_3$ versetzt, zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Äther zur Entfernung von Fett u. dgl. extrahiert, dann in absolutem Alkohol gelöst mit Tierkohle entfärbt und eingedampft. Das so erhaltene Produkt ist in Wasser spielend, in Alkohol gut löslich, in Äther und Benzin unlöslich, amorph, zerfließlich. Durch Magnesia wird die Base in Freiheit gesetzt. Durch Hg-, Ag-, Pb-, Pt- und Au-Salze ist sie nicht fällbar, hingegen fällbar durch Jodjodkalium, phosphormolybdänsaures Natrium und Gerbsäure in konzentrierter Lösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine Flüssigkeit, welche Fehlingsche Lösung reduziert. Die genannten Autoren bezeichnen daher die Substanz als alcaloide glycoside. Schmiedeberg und Koppe glauben, daß das Amanitin nichts anderes als Muskarin sei, obwohl freilich die angeblich glykosidische Natur des Amanitins und seine Fällbarkeit durch Jodjodkalium dagegen sprechen. Jedoch waren sowohl das Bulbosin wie

1) Annales d'hygiène 1867, S. 71.

das Amanitin sicher keine reinen Substanzen. Auch die verschiedene physiologische Wirkung des Fliegenpilzes und Knollenblätterpilzes ist kein entscheidendes Argument gegen das Vorhandensein von Muskarin in dem letztgenannten Pilze, weil auch Toxine vorhanden sind, welche die verschiedene toxische Wirkung verursachen können. Das Amanitin soll in den Lamellen reichlicher vorhanden sein wie im Fleisch des Pilzes, wird durch Trocknen nicht zerstört und hält sich jahrelang.

Basen aus *Russula emetica* Fr.

In dem sogenannten Speiteufel sind nach Kobert[1]) drei Basen enthaltend, und zwar: Cholin, wahrscheinlich Muskarin und eine pupillenerweiternde Substanz (Pilzatropin). Trotzdem werden die Pilze in Esthland gegessen, nachdem sie aufgekocht und die Brühen abgossen worden sind.

Base aus *Russula rubra* DC.

Der von der gefärbten Haut möglichst befreite Pilz wird im frischen Zustand mit 8% iger Salzsäure durch zwei Tage mazeriert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man die Base als gelblichweiße, amorphe Masse von bitterem, brennendem Geschmack und eigentümlichem Geruch. Sie ist löslich in Alkohol und Äther, sowie in verdünnter kalter Salzsäure. Das Sulfat scheint in Wasser unlöslich, hingegen in Alkohol löslich zu sein. Salpetersäure gibt eine rosenrote Lösung, ebenso Chlorkalk, welcher aber später bleicht (T. Phipson[2]). Der Körper wird Agarythrin genannt.

Basen aus *Boletus luridus* Schaeff.

Boehm[3]) erhielt aus diesem Pilz ein Basengemisch in der Weise, daß er den alkoholischen Auszug des Pilzes mit Bleiessig fällte, das Filtrat entbleite und daraus die Basen mit Jodquecksilberjodkalium fällte. Die Fällungen wurden mit feuchtem Silberoxyd zersetzt. Die Hauptmenge des Basengemisches ist Cholin (siehe daselbst). Boehm stellte das Platindoppelsalz dieses Körpers dar und identifizierte es durch die Analyse und durch die Oxydation, bei welcher er eine giftige Base von den Eigenschaften des synthetischen Muskarins erhielt[4]). Außer dem Cholin ist noch eine muskarinähnlich wirkende Substanz, wahrscheinlich Muskarin selbst vorhanden. Dieselbe ist in den Mutterlaugen von der Fällung des Cholinplatindoppelsalzes enthalten. Aber seine Menge ist gering und nach verschiedenen Jahrgängen variabel. Harnacks Methode die Basen mittels $AuCl_3$ zu trennen, bewährte sich nicht. Der Pilz gehört zu den sehr wenig giftigen Pilzen (siehe Toxine).

---

1) Sitzungsber. des Dorpater naturforschenden Vereins 9, Heft 3; Chem. Zentralblatt 1892, II, S. 929.

2) Chemical News 46, S. 199; Chem. Zentralblatt 1882, S. 803.

3) Chem. Zentralblatt 1885, S. 251.

4) Chem. Zentralblatt 1875, S. 629, 1876, S. 554.

Almén[1]) erhielt aus demselben Pilz eine Base anderer Art welche, durch Fällen des Pilzextraktes mit phosphormolybdänsaurem Natrium erhalten wird und aus der Chloroformlösung in langen feinen Nadeln kristallisiert.

Collybia.

Inoko[2]) berichtet, daß ein zur Gattung *Collybia* gehöriger Pilz Erweiterung der Pupille, Anästhesie und Analgesie bewirkt. Bei andern Arten treten Affektionen an den Händen und Füßen, Hyperämie und brennender Schmerz in den Gliedern auf. Die betreffenden Substanzen sind noch nicht isoliert, die chemische Untersuchung ergab bloß die Anwesenheit von Cholin.

Basen des Mutterkorns.

Die Kenntnis der Basen des Mutterkorns ist trotz der großen Zahl von Untersuchungen, welche darüber vorliegen, noch eine unvollkommene. Die Schwierigkeiten, zu wohl definierten chemischen Individuen zu gelangen, sind hier besonders groß und vielleicht auch zum Teil in der sehr komplizierten Zusammensetzung des Pilzes begründet.

Im folgenden sollen die bisherigen Forschungen in Kürze besprochen werden, wobei auch die nichtbasischen Stoffe, welche als physiologisch wirksam angegeben wurden, gleichzeitig Erwähnung finden sollen. Die »Ergotinpräparate« Bonjeans[3]) und Wiggers[4]) sind unreine Substanzen, welche aber medizinisch verwendet werden. Das erstere wird erhalten, indem man den wässerigen Extrakt des Mutterkorns mit Weingeist extrahiert und den Auszug verdampft. Es bildet einen braunroten, bratenartig riechenden Extrakt, welcher stechend bitter schmeckt und sich in Wasser und Weingeist vollständig löst. Das Präparat von Wiggers wird dargestellt, indem man das gepulverte, mit Äther entfettete Mutterkorn mit Weingeist extrahiert und den Destillationsrückstand mit Wasser behandelt, wobei die Substanz als rotbraunes, bitter und und scharf schmeckendes, in Wasser und Äther unlösliches, in Weingeist schwer lösliches Pulver zurückbleibt. Winckler[5]) fand im Mutterkorn eine flüchtige, koniinartige Base. Nach Wenzells[6]) Angaben enthält das Mutterkorn zwei Alkaloide, welche er als Ergotin und Ekbolin

---

1) Upsala Läk. Forhandl. 2, S. 274; Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl. 1882, I, S. 259.

2) Chem. Zentralblatt 1893, II, S. 330.

3) Repertorium der Pharmazie 83, S. 93.

4) Wiggers, Archiv der Pharmazie 164, S. 196 (1863) und Inquisitio in secale cornutum, Göttingen 1831.

5) Pharmazeutisches Zentralblatt 1852, Oktoberheft.

6) Vierteljahrsschrift für praktische Pharmazie 14, S. 18 (1865) und American journal of pharmacy 1864, S. 193.

bezeichnet (1865). Er hat zwei Methoden zu ihrer Isolierung angegeben, von welchen die ältere, wie es scheint, die bessere und auch von späteren Autoren wieder verwendete ist. Dieselbe verfährt folgendermaßen: der kalt bereitete wässerige Extrakt wird mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat entbleit und in die sauer reagierende Flüssigkeit gepulvertes Sublimat bis zur Sättigung eingetragen, wodurch das Ekbolin gefällt wird, während das Ergotin gelöst bleibt. Der Quecksilberniederschlag wird gewaschen, mit H_2S zerlegt und das Filtrat mit frischgegefälltem Silberphosphat behandelt. Man filtriert, fügt zur Bindung der Phosphorsäure Kalkmilch hinzu, filtriert, beseitigt den Überschuß des Kalziumhydroxyds mit CO_2 und dunstet die Ekbolinlösung bei mäßiger Temperatur ein. Das Ergotin enthaltende Filtrat von der Quecksilberfällung wird mit Phosphormolybdänsäure gefällt. Der Niederschlag wird in warmem Wasser mit $BaCO_3$ behandelt, dann filtriert man und bringt vorsichtig zur Trockne. Beide Alkaloide sind amorph, schmecken bitter, reagieren basisch, sind in Wasser und Alkohol löslich, in Methylalkohol schwer, in Äther und Chloroform unlöslich. Sie sind nicht flüchtig, verkohlen beim Erhitzen, liefern beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak. Ihre Salze sind amorph und zerfließlich. Im isolierten Zustand sind beide durch Sublimat fällbar, das Ergotin jedoch schwerer; auch durch Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure und $AuCl_3$ werden sie gefällt. Die wichtigsten Unterschiede der beiden Basen sind:

Tabelle V.

	Ergotin	Ekbolin
$HgCl_2$	aus saurer Lösung nur schwer fällbar	fällbar
$PtCl_4$	erst auf Zusatz von Ätheralkohol fällbar	aus wässeriger Lösung als gelber, amorpher Niederschlag fällbar
KCN	fällt nicht	weiße Fällung
Gerbsäure	nur in konzentrierter Lösung fällbar	flockiger, in Alkohol löslicher Niederschlag

Die Angaben von Wenzell wurden 1869 von Herrmann[1]) und 1870 von Ganser[2]) bestätigt. Der letztere gab an, daß das Ekbolin bitter, das Ergotin salzig schmeckt, und daß das erstere das stärkere

1) Pharmazeut. Vierteljahrsschrift Bd. 18, S. 481.
2) Archiv der Pharmazie 1870, S. 195.

Gift sei. Das salzsaure Ergotin soll nach seiner Angabe in Nadeln kristallisieren.

Manassewitsch[1]) verfuhr ähnlich wie Wenzell und fällte fraktioniert mit Sublimat. Die vier erhaltenen Fraktionen verhielten sich aber so ähnlich, daß die Annahme der Existenz zweier Alkaloide unwahrscheinlich wurde, umsomehr als keine Fällung mit KCN zu erzielen war, Ekbolin aber durch dieses Reagens gefällt werden soll. Hingegen erhielt er durch Fällen mit Phosphormolybdänsäure das Wenzellsche Ergotin (und zwar aus 1500 g Mutterkorn 2.513 g), welches er analysierte. Er fand C = 82.6 %, H = 7.25 %, N = 3.98 % und O = 6.17 %, woraus er die Formel $C_{50}H_{52}N_2O_3$ berechnete. Das Platindoppelsalz enthält 9.81 % Pt, während die Formel $2\,C_{50}H_{52}N_2O_3HCl + PtCl_4$ 10.5 % verlangt. Später hat Wenzell[2]) eine zweite Methode (s. o.) zur Darstellung seiner beiden amorphen Alkaloide angegeben, welche darin besteht, daß man das grobgepulverte Mutterkorn mit schwachem Weingeist auszieht, mit etwas Weinsäure versetzt, vom ausgeschiedenen Weinstein abfiltriert und das Filtrat mit Ätzkalk und Tierkohle am Wasserbad eintrocknet, wobei die Weinsäure gebunden, das Trimethylamin ausgetrieben und die Alkaloide entfärbt werden. Die trockene Masse wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, dieser bis auf $^1/_4$ des Volumens abdestilliert, wobei sich Mykose ausscheidet, welche man abfiltriert und die Lösung mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, wodurch das Ekbolin in Flocken gefällt wird, welche aber nach dem Abdunsten des Äthers bald zerfließen. Das Filtrat vom Ekbolin wird vom Äther befreit, auf $^1/_{12}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und mit dem doppelten Volumen Äther versetzt. Er fällt das Ergotin als halbflüssige Masse aus.

Auch Buchheim[3]) hat 1876 ein amorphes, leimartiges Ergotin dargestellt.

Nach Dragendorff[4]) und Podwissotzky sollen zwei nichtbasische Körper, das Skleromucin und die Sklerotinsäure, die Träger der giftigen Eigenschaften des Mutterkorns sein. Die Sklerotinsäure wird nach Dragendorff[5]) dargestellt, indem man das Pulver des Mutterkorns zuerst mit Äther, dann mit 86 %igem Weingeist auszieht und den Rückstand hierauf mit Wasser extrahiert, wobei sich sklerotinsaures Kalzium löst, welches man aus der Lösung mittels Alkohol niederschlägt. Die Fällung wird mit Alkohol gewaschen, hierauf in 40 %igem Weingeist zur Ab-

---

1) Pharmazeut. Zeitschrift für Rußland 1867, S. 387.

2) Archiv der Pharmazie 1872, S. 256.

3) Neues Repertorium der Pharmazie 1876, S. 426.

4) Archiv für experimentelle Pathologie 6, S. 153 (1877).

5) Pharmazeut. Zeitschr. für Rußland 16, S. 129, 161, 609; Chem. Zentralblatt 1877, S. 350 u. 1889, S. 125.

scheidung schleimiger Körper gelöst, filtriert und wieder mit Alkohol gefällt. Die Fällung wird nochmals in verdünntem Weingeist gelöst, mit Salzsäure versetzt und dann ein Überschuß von starkem Alkohol zugefügt, wobei die Sklerotinsäure in Flocken ausfällt. Die vollständige Beseitigung anorganischer Verunreinigungen ist fast unmöglich. Podwissotzky[1]) hat ein verbessertes Verfahren angegeben, welches darin besteht, daß man 400 g gepulvertes Mutterkorn mit 1 Liter Wasser und 60 g Schwefelsäure (1 : 7) im Wasserbad 3—4 Stunden erhitzt, abpreßt und den Rückstand nochmals mit $^1/_2$ Liter Wasser 2 Stunden wie oben extrahiert. Nach erneutem Abpressen mischt man beide Flüssigkeiten, erwärmt auf 70° und fällt vollständig mit Bleizuckerlösung aus, wobei das Erythrosklerotin (Sklererythrin) als violettes Bleisalz gefällt wird. Man erwärmt die Flüssigkeit samt dem Niederschlage eine Stunde am Wasserbad, filtriert, entbleit das Filtrat mit H_2S und dampft bei Luftverdünnung zur Sirupdicke (auf 150 ccm) ein, bis sich am Rande des Rückstandes eine braune Färbung zeigt, welche von beginnender Zersetzung der Sklerotinsäure herrührt. Der Rückstand wird nun mit 1 $^1/_2$ Liter absolutem Alkohol unter starkem Umrühren gemischt, wobei sich nach 10—12 Stunden die Sklerotinsäure abscheidet. Man gießt die Lösung ab und verreibt die ausgeschiedene Säure mit 500 ccm Alkohol gründlich im Mörser, gießt den Alkohol ab und wiederholt dieses Verfahren. Schließlich trocknet man über Ätzkalk und Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt 3—4 %. Auch so hergestellt, ist die Sklerotinsäure nicht rein, sie enthält Kalium- und Kalziumsalze und bildet eine amorphe, gelbliche Masse ohne Geruch und Geschmach, welche hygroskopisch, in Alkohol schwer löslich ist und die Zusammensetzung $C_{12}H_{19}NO_9$ (?) haben soll. Ihre wässerige Lösung reagiert schwach sauer, Gerbsäure und Phosphormolybdänsäure erzeugen Niederschläge, alkalische Kupferlösung wird langsam reduziert. Die wässerige Lösung ist sehr zersetzlich. Die Sklerotinsäure ist nicht glykosidischer Natur und liefert bei der Zersetzung kein Alkaloid. Behandelt man die Lösung mit Basen, so entsteht Ammoniak und ein gummiartiger Körper. Dragendorff und Podwissotzky betrachten die Sklerotinsäure als den Träger der spezifischen Wirkungen des Mutterkorns. Dieses Präparat wurde auch eine Zeitlang medizinisch verwendet. Das Skleromucin[2]) ist noch viel weniger wie die Sklerotinsäure ein einheitlicher Körper, wie schon aus seiner Darstellung zu schließen ist, welche einfach darin besteht, daß man einen wässerigen Mutterkornauszug eindampft und den Rückstand mit 35 %igem Alkohol fällt. Diese Fällung wird mit Äther entfettet, mit 40 %igem

1) Pharmazeut. Zeitschr. für Rußland 22, S. 393; Chem. Zentralblatt 1883, S. 644.
2) Pharmazeut. Zeitschr. für Rußland 16, S. 609; Chem. Zentralblatt 1878, S. 125.

Alkohol von der Sklerotinsäure befreit und schließlich in wässeriger Lösung der Dialyse unterworfen, enthält jedoch nachher noch immer 26.8 % Asche. Man betrachtet das Skleromucin als ein Ca-Salz der Sklerotinsäure. Es beträgt 2—3 % vom Pilzgewicht. Bezüglich der Sklerotinsäure und des Skleromucins sehe man auch die bei den Kohlehydraten (S. 120) nach. Außer diesen beiden Stoffen soll im Mutterkorn noch eine giftige, alkaloidische Substanz, das Pikrosklerotin[1]) vorhanden sein. Dasselbe findet sich neben Fuskosklerotinsäure als Beimengung des unreinen Sklererythrins vor und wird von demselben in folgender Weise getrennt: die alkoholische Lösung des rohen Sklererythrins (siehe daselbst) wird mit $Ca(OH)_2$-Lösung gefällt, wobei Pikrosklerotin und fuskosklerotinsaurer Kalk in Lösung bleiben. Man filtriert, verdunstet das Filtrat zur Trockne, zerlegt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus. Das Pikrosklerotin bleibt teilweise ungelöst. Wird die Fuskosklerotinsäure durch Überführung in das in Äther unlösliche Ammoniumsalz gereinigt, so kann auch hierbei eine kleine Menge des Pikrosklerotins gewonnen werden, weil dieses in Wasser sehr schwer, das Ammoniumsalz der Fuskosklerotinsäure hingegen löslich ist. Das Pikrosklerotin ist in essig- oder schwefelsaurem Wasser leicht löslich, aus diesen Lösungen durch Ammoniak teilweise fällbar, enthält Stickstoff, wird durch die Alkaloidreagenzien gefällt, besitzt einen bittern, kratzenden Geschmack und ist sehr giftig. In Äther und Chloroform ist es schwer löslich. Es konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Blumberg[2]) suchte das nach obigem Verfahren erhaltene, unreine Produkt zu reinigen, indem er die saure Lösung des Körpers mit Ammoniak fällte, die Fällung filtrierte und mit 90 %igem Alkohol aufnahm. Der unlösliche Rückstand wurde beseitigt, und die Lösung vom Alkohol befreit. Jedoch trat durch diese Prozeduren teilweise Zersetzung des Körpers ein, da derselbe teilweise in Säuren unlöslich wurde. Blumberg wandte zur Isolierung der Substanz noch eine zweite Methode an, indem er das Mutterkorn mit Äther und Wasser erschöpfte, dann mit wässeriger Weinsäure befeuchtete (30 g Weinsäure auf 1 Pfund Mutterkorn), bei 40° 24 Stunden digerierte und sodann mit 85 %igem Alkohol auszog. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert (Fuskosklerotinsäure), die Lösung konzentriert und mit Ammoniak gefällt. Die Fällung wird in verdünnter Essigsäure gelöst und nochmals gefällt, endlich in Alkohol aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung durch Abdampfen wiedergewonnen. Das Produkt ist noch nicht rein. Versetzt man ein Volumen der Lösung des in verdünnter

---

1) Chem. Zentralblatt 1878, S. 125; Pharmazeut. Zeitschr. für Rußland 16, S. 609.

2) Beitrag zur Kenntnis der Mutterkorn-Alkaloide, Dissertation, Dorpat 1878, S. 27 ff.

Schwefelsäure löslichen Anteils mit zwei Volumen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt Violettfärbung ein. Fröhdes Reagens[1]) färbt eine solche Lösung blauviolett, in der Wärme erst violett, dann grün. Das Pikrosklerotin ist sehr zersetzlich, sein Zersetzungsprodukt ist eine harzige Masse, welche, mit Salpetersäure erhitzt, Pikrinsäure liefert und mit dem von Ganser[2]) untersuchten Mutterkornharz in ihren Eigenschaften übereinstimmt.

Im Jahre 1875 teilte Tanret[3]) mit, daß es ihm gelungen sei, ein ein kristallisiertes Alkaloid aus dem Mutterkorn zu isolieren. Er gab demselben den Namen Ergotinin. Zur Gewinnung desselben zieht man das Mutterkorn mit 95 %igem Alkohol aus, versetzt die Auszüge mit einem kleinen Überschuß von Ätznatron und destilliert den Alkohol ab. Der Rückstand wird mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man zuerst mit Wasser aus, um eine seifenartige Substanz zu beseitigen, und hierauf mit einer Lösung von Zitronensäure. Die letztere nimmt das Alkaloid auf. Man macht mit Pottaschenlösung alkalisch, schüttelt mit Äther aus, entfärbt die Ätherlösung mit Tierkohle, läßt den Äther abdunsten und schließlich die Substanz im Exsikkator kristallisieren. Neben dem kristallisierten Ergotinin findet sich noch eine amorphe Base. In den Mutterlaugen vom Umkristallisieren bleibt etwas nicht kristallisierbares Ergotinin von gleicher Zusammensetzung und gleichen Wirkungen zurück. Aus 1 kg Mutterkorn erhält man etwa 1.2 g Ergotinin, davon 0.4 g im kristallisierten und 0.8 g im amorphen Zustande. Das Ergotinin bildet weiße, lange Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol und Chloroform löslich sind. Die Lösungen fluoreszieren und drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Alkoholische Lösungen färben sich an der Luft grün, dann braun, saure Lösungen rot. Die Zusammensetzung ist C = 68.50 %, H = 6.79 %, N = 9.0 %, O = 15.64 %, etwa der Formel $C_{35}H_{40}N_4O_6$ entsprechend. Die Substanz bildet mit Schwefelsäure und Milchsäure kristallisierende Salze, welche jedoch nicht analysiert wurden. Dieselben reagieren sauer, das Ergotinin selbst reagiert nicht alkalisch. Eine Chlor- und Bromverbindung wurde ebenfalls dargestellt. Die Lösung der Substanz gibt bei Gegenwart von etwas Äther mit Schwefelsäure (1 : 7) eine schön rotviolette, später blaue Färbung. Diese Reaktion gleicht auffällig der des Pikrosklerotins. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das feste Ergotinin rot, violett, zuletzt blau, die Färbung verschwindet bald. Ganz ähnlich wirkt Fröhdes Reagens.

---

1) Dasselbe ist eine Lösung von 1 g Ammoniummolybdat in 10 ccm konzentr. Schwefelsäure.

2) Archiv der Pharmazie 1870, S. 201.

3) Journal de pharmacie et chimie 28, S. 17; 24, S. 265; 27, S. 320; 28, S. 182; Chem. Zentralblatt 1876, S. 21 u. 1877, S. 710.

Mit kohlensauren Alkalien entsteht reichlich Methylamin. Die Lösung wird von Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Goldchlorid, Platinchlorid, Bromwasser, Phosphormolybdäsäure und Tannin gefällt. Das Ergotinin ist giftig. Blumberg[1]) bestätigte die Existenz des Ergotinins, doch gewann er es auf etwas andere Weise, da er nach dem Tanretschen Verfahren kein kristallisiertes Produkt gewinnen konnte. Das Mutterkorn wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung vom Lösungsmittel befreit und wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde durch Ausschütteln mit Äther von suspendiertem Fett befreit, mit Soda alkalisch gemacht und öfters mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Alkaloid aufnimmt. Der Äther wird größtenteils abdestilliert, worauf sich allmählich das Ergotinin kristallisiert abscheidet. Da man auf diese Weise nur einen Teil (nämlich das frei vorhandene) Alkaloid gewinnt, wird das Mutterkorn auch mit starkem Alkohol extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Diese Lösung wir zur Beseitigung des Fettes mit Äther ausgeschüttelt und durch Zusatz von Soda das Alkaloid ausgefällt. Diese Fällung wird in Weinsäurelösung aufgelöst, nochmals mit Soda gefällt, mit Wasser gewaschen und in wenig absolutem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Eindunsten Kristalle des Alkaloids ab. Dieselben sind sehr zersetzlich, so daß eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Die physiologische Wirkung ist der des Pikrosklerotins sehr ähnlich.

Kobert[2]) fand andere Resultate, wie die früheren Forscher. Neben den von ihm Ergotinsäure und Sphazelinsäure genannten Körpern (siehe unten) isolierte er ein Alkaloid, dem er den Namen Kornutin gab. Die Darstellung dieses Körpers erfolgt in der Weise, daß man das Mutterkorn mit verdünnter Salzsäure und zwar 3% des Gewichtes an HCl) extrahiert, das Filtrat nahezu mit Soda neutralisiert, eindampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht. Der Alkohol wird hierauf abdestilliert, der Rückstand mit Sodalösung alkalisch gemacht und mit Essigester ausgezogen; dasselbe löst das Kornutin neben andern unwirksamen Alkaloiden. Das Verfahren ermöglicht zwar, wie es scheint, eine sehr vollständige Gewinnung der Base, trotzdem ist aber die Ausbeute so gering, daß eine völlige Reindarstellung und analytische Untersuchung nicht möglich war. Es ließ sich nur feststellen, daß das Kornutin aus alkalischer Lösung durch Sublimat gefällt wird, und daß sein salzsaures und zitronensaures Salz in Wasser leicht löslich ist. Die salzsaure Lösung kann stundenlang auf dem Wasserbad erhitzt werden, ohne daß Zersetzung

1) l. c. S. 39 ff.

2) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 18, S. 316; Chem. Zentralblatt 1885, S. 66.

eintritt. Hingegen zersetzt sich die alkalische Lösung teilweise beim Erwärmen und verliert ihre physiologische Wirksamkeit. Das Kornutin ist sehr giftig. — Außer dieser Base fand Kobert noch zwei saure Körper im Mutterkorn, welche er Ergotinsäure und Sphazelinsäure nannte. Die Darstellung der ersteren wird vorgenommen, indem man grob pulverisiertes oder zerquetschtes Mutterkorn mit H_2SO_4-haltigem Äther auszieht, bis derselbe fettfrei ist, und hierauf mit ebenso angesäuertem Alkohol auszieht. Der Rückstand wird an der Luft getrocknet und hierauf wiederholt mit viel Wasser von 80° je 12 Stunden lang digeriert und jedesmal abgepreßt. Die wässerigen Flüssigkeiten werden mit Bleizucker vollständig ausgefällt, der Niederschlag beseitigt und das Filtrat mit ammoniakalischem Bleiessig gefällt. Dieser Niederschlag wird gewaschen, abgepreßt, in Wasser suspendiert und mit H_2S zerlegt. Nach dem Abfiltrieren des PbS konzentriert man im Vakuum und fällt mit absolutem Alkohol. Der weißgelbe Niederschlag wird mit völlig wasserfreiem Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Die Ergotinsäure ist der Dragendorffschen Sklerotinsäure ähnlich, aus der man sie auch gewinnen kann, indem man diese in Wasser löst und die Reinigung mit Bleizucker, wie oben angegeben, vornimmt und hierauf in der oben angeführten Weise weiter verfährt. Ebenso kann man sie aus dem käuflichen Ergotin der Pharmacopoea germanica darstellen. Die Ergotinsäure ist hygroskopisch, ihre wässerige Lösung reagiert sauer, gibt mit überschüssigem $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ Niederschläge, die sich beim Auswaschen lösen, und wird durch Phosphorwolframsäure gefällt. Sie ist stickstoffhaltig. Mit NaOH erwämt, bildet sie NH_3. Es ist sehr schwer, ihr die letzten Spuren Magnesia und Kalk zu entziehen. Sie ist glykosidischer Natur, denn bei der Hydrolyse mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure liefert sie reichlich einen reduzierend wirkenden, rechtsdrehenden Zucker und eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Base. Versucht man, die Ergotinsäure durch anhaltende Behandlung mit Tierkohle oder fraktionierte Fällung erst mit Bleiessig und Ammoniak und hierauf mit Alkohol zu entfärben, so erhält man schließlich einen völlig weißen Körper, der nur Spuren von N enthält und physiologisch unwirksam ist. Vermutlich tritt infolge dieser Manipulation Zersetzung ein, und man erhält schließlich ein dextrinartiges Kohlehydrat und die zuvor erwähnte unwirksame Base. Das gleiche Resultat erhält man, wenn man das native Mutterkorn so lange mit warmem Wasser auszieht, bis die Lösungen durch ammoniakalischen Bleiessig nicht mehr gefällt werden. Die letzten so hergestellten Auszüge liefern in den Bleiniederschlägen keine Ergotinsäure mehr, sondern nur das erwähnte Kohlehydrat. Auch bei dem Versuch, aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag die Säure rein zu erhalten, zeigt sich, daß durch die Behandlung mit Ätzbaryt Zersetzung eintritt, und die

physiologische Wirkung verschwindet. Das letztere geschieht auch bei Behandlung der Säure mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien, obwohl man eine chemische Zersetzung nicht nachweisen kann. Die Ergotinsäure ist in dem Präparat Bonjeans[1]) sowie in Wernichs[2]) »dialysiertem Ergotin« enthalten (das letztere wurde aus dem vorigen Präparat durch Diffusion und Extraktion des Diffusates mit nicht zu starkem Alkohol erhalten). Hingegen hat sie nichts mit der Ergotsäure Wenzells[3]) zu tun. Die sonstigen in den Handel gebrachten »Ergotine« sind Gemische von wechselnder Zusammensetzung[4]). Die zweite der genannten Säuren, die Sphazelinsäure, wird erhalten, indem man frisches, pulverisiertes Mutterkorn zwölf Stunden mit kalter 3 % iger Salzsäure digeriert, dann mit Äther extrahiert, bis das Extrahierte anfängt fest zu werden, und den Rückstand hierauf mit Alkohol behandelt. Die alkoholischen, rot gefärbten Lösungen werden nach dem Filtrieren zur Beseitigung des Farbstoffes mit heiß gesättigter Barytlösung gefällt, die Filtrate mit H_2SO_4 von Baryt und von der überschüssigen H_2SO_4 durch Schütteln mit Bleioxyd befreit. Die gelbe Flüssigkeit wird bei 40—50° eingedunstet, der Rückstand mit konzentrierter Sodalösung innig verrieben und zur Beseitigung von Fett mit Äther-Alkohol extrahiert, wobei ein weißliches Pulver zurückbleibt, das in warmer überschüssiger Sodalösung gelöst wird. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet man durch Zusatz von Salzsäure die Sphazelinsäure in Flocken ab. Dieselbe ist harzartig, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und fetten Ölen. Sie enthält keinen Stickstoff und ist giftig. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich.

Nach Keller[5]) wird der wirksame Bestandteil des Mutterkorns, welchen er ebenfalls Kornutin nennt, erhalten, indem man das Rohmaterial mit Petroläther entfettet und hierauf mit Alkohol extrahiert, bis die abfließende Flüssigkeit durch salzsäurehaltigen Äther nicht mehr getrübt wird. Dieser Auszug, welcher neben wenig Fett Sphazelinsäure und das Alkaloid enthält, wird mit salzsäurehaltigem Äther (100 ccm Salzsäure von der Dichte 1.19 werden mit 100 ccm Äther geschüttelt) versetzt, worauf sich das salzsaure Salz des Alkaloids flockig ausscheidet. Dasselbe wird mit Äther gewaschen und feucht mit Äther und Sodalösung geschüttelt, wobei das frei gewordene Alkaloid in den Äther übergeht, aus dem es sich in gelben Krusten ausscheidet, welche aus heißem absoluten Alkohol umkristallisiert werden. Es bildet in reinem Zustand feine, weiße Nadeln,

1) Traité théorétique et pratique de l'ergot de seigle, Paris 1845.
2) Medizin. Zentralblatt 1873, S. 915.
3) American journal of pharmacie 1864, S. 193.
4) Archiv für experimentelle Pathologie 1885, S. 321.
5) Pharmazeut. Zeitung 41, S. 143; Chem. Zentralblatt 1896, I, S. 765.

welche in Äther ziemlich schwer löslich sind. Die Salze (Hydrochlorat, Tartrat, Citrat) sind in Wasser leicht löslich, in verdünnten Säuren schwer löslich und werden daher durch Säurezusatz gefällt. Sie sind lichtempfindlich, jedoch nicht hygroskopisch. Aus neutraler oder schwach saurer Lösung kann das Alkaloid durch Chloroform ausgeschüttelt werden (am besten in der Wärme bei 50°), Äther nimmt fast nichts auf. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch NH_3 und Laugen sowie $Ba(OH)_2$ gefällt; die Fällung der letztgenannten Base ist im Überschuß löslich, jedoch nicht in Ammoniak. Die Alkaloidlösung (1 : 5000) wird durch Pikrinsäure, Gerbsäure, rotes Blutlaugensalz, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Bromwasser gefällt. Löst man das Alkaloid in konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Lösung zunächst blaßgelb, nach einigen Stunden violettblau. Bringt man in die konzentrierte schwefelsaure Lösung einen Tropfen Eisenchlorid, so färbt sich die Mischung beim Umrühren orange, später rot, während sich die Randzone blau bis blaugrün färbt. Diese Reaktion ist für das Kornutin charakteristisch[1]). Kornutin ist nach Keller der spezifisch wirksame Bestandteil des Mutterkorns und mit Tanrets Ergotinin identisch. Das Kobertsche Kornutin und Jacobjs Spasmotin sind nur minder reine Produkte, im wesentlichen aber auch dieselbe Base. Ein zweites Alkaloid konnte Keller nicht auffinden.

Jacobj[2]) hat wieder andere Produkte aus dem Mutterkorn isoliert. Seiner Ansicht nach sind die beiden von Kobert isolierten giftigen Stoffe, das Kornutin und die Sphazelinsäure, keine reinen Körper, da sie nur als braune extraktartige Massen erhalten worden sind, auch wurden sie nicht analysiert. Das Kobertsche Kornutin ist ein ungemein heftiges Krampfgift, während die Sphazelinsäure wehentreibend wirkt. Wie Keller entfettet auch Jacobj das Mutterkorn zuerst mit Petroläther und zieht dann mit Äther aus. Der Extrakt wird eingeengt und mit Petroläther gefällt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag entsteht, der beim Trocknen ein braunes, harziges Pulver bildet. Durch wiederholtes Lösen in Äther und fraktioniertes Fällen mit Petroläther erhält man aus den späteren Fraktionen den Körper reiner als gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches Chrysotoxin genannt wird. Es besitzt die Wirkung des Mutterkorns, das nach der Extraktion mit Äther wirkungslos ist. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol, Essigester CCl_4, unlöslich in Wasser, Petroläther, verdünnten Säuren, wenig löslich in kohlensauren Alkalien und Ammoniak, leicht in Alkalien, wobei allmählich Zersetzung auftritt. Aus den alkalischen Lösungen ist es durch

1) Zeitschr. für analytische Chemie 1895, S. 115.

2) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 39, S. 85; Chem. Zentralblatt 1897, I, S. 1059.

CO_2 fällbar, ist deshalb wohl als Phenol und nicht als Säure anzusehen. Nach längerem Stehen der alkalischen Lösungen entsteht aber weder durch CO_2, noch durch Essigsäure eine Fällung, wohl aber durch Salzsäure, durch welche ein ziegelroter Niederschlag erzeugt wird, die Ergochrysinsäure. Dieselbe ist physiologisch unwirksam. Da also durch Alkali das giftige Chrysotoxin in die unwirksame Ergochrysinsäure übergeht, so können aus dem Mutterkorn durch Alkalien keine wirksamen Stoffe erhalten werden. Das Chrysotoxin kristallisiert schwer (aus Benzol oder Eisessig), am besten aus einer kalt gesättigten ätherischen Lösung (in feinen Nadeln). Analysen und Molekulargewichtsbestimmung führten zur Formel $C_{21}H_{22}O_9$. Das Mittel aus 5 Analysen ist C = 59.83 % und H = 5.23 % (obige Formel verlangt C = 60.28 % und H = 5.26 %). Das Molekulargewicht wurde zu 414 ermittelt (aus vier Bestimmungen) gegen 418 der Theorie. Fällt man das Chrysotoxin aus der Natriumverbindung mittels Säure, so erhält man ein Hydrat $C_{21}H_{24}O_{10}$ (im Mittel von 5 Analysen C = 57.76 %, H = 5.65 % gegen 57.7 % C und 5.5 % H der Theorie). Extrahiert man die ätherische Lösung von unreinem Chrysotoxin mit verdünnter Essigsäure, so geht ein Körper in Lösung, welcher N enthält und aus der essigsauren Lösung durch Na_2CO_3 gefällt wird. Durch Wiederauflösen in Essigsäure und neuerliches Fällen mit Soda wird er als weißes Pulver erhalten. Diese Substanz nennt Jacobj Sekalintoxin. Sie gibt beim wiederholten Eindampfen mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eine violette Reaktion, mit HgJ_2KJ einen hellgelben, mit $KJBiJ_3$ einen roten, mit Jodjodkalium einen braunen, mit Phosphormolybdänsäure einen schmutziggelben, mit Phosphorwolframsäure einen grauen, mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ ebenfalls graue Niederschläge. Das Sekalintoxin wirkt nicht wie Koberts Kornutin krampferregend, sondern sowie Chrysotoxin (auf Hühner). Es soll die Zusammensetzung $C_{13}H_{24}N_2O_2$ (die Analyse ergab C = 64.78 %, H = 9.93 % und N = 11.74 %) besitzen, ist leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Äther, CCl_4 und Petroläther, sehr wenig in Wasser. In Alkalien ist es sehr wenig löslich, läßt sich aus den Lösungen auch nicht durch Säuren abscheiden, ist sehr leicht löslich in Essig-, Oxal-, Wein-, Zitronensäure und läßt sich durch Lösungen dieser Säuren aus Äther ausschütteln. Das Oxalat wird durch Zusatz einer alkoholischen Oxalsäurelösung zu einer ätherischen Lösung der Base gefällt. — Löst man Chrysotoxin wiederholt in konzentrierter Essigsäure und fällt jedesmal mit Wasser, so erhält man das gelbe, physiologisch unwirksame Ergochrysin (C = 57.66 %, H = 5.63 %). — Aus der ätherischen Lösung des Sekalintoxins scheiden sich auf Zusatz von Petroläther farblose Nadeln ab, welche der Zusammensetzung $C_{29}H_{54}N_6O_{14}$ entsprechen. Die Analyse ergab C = 49.01 %, H = 7.79 %, N = 11.62 %.

Nach Jacobj entspricht der Körper dem Kellerschen Kornutin. Er ist in Chloroform leicht, in Äther, Alkohol und Benzol wenig, in CCl_4, Petroläther, kaltem Wasser, verdünntem Ammoniak und Lauge sehr wenig löslich und giebt mit Ammoniak und Salzsäure eine intensiv violette Reaktion. Der Körper ist unwirksam und wird Sekalin genannt. Schließlich zeigte sich, daß sowohl das Chrysotoxin wie das Sekalintoxin ihre Wirkung einer dritten Substanz, dem Sphazelotoxin, verdanken, das wahrscheinlich nicht als Beimengung in diesen Körpern enthalten, sondern in ihnen chemisch gebunden ist. Durch alkoholisches Kali wird das Sphazelotoxin in das Ergochrysin (s. o.) übergeführt. Es ist ein stickstofffreies Harz, welches schon in kleiner Menge die spezifischen Wirkungen des Mutterkorns zeigt. Es wurde oben, bei der Darstellung des Sekalins erwähnt, daß dasselbe aus der ätherischen Lösung des Sekalintoxines mit Petroläther gefällt wird. Gleichzeitig scheidet sich dabei ein braunes Harz aus, welches stickstofffrei und toxisch wirksam ist. Dieses Harz wird in Äther gelöst und diese Lösung mit Bleiessig ausgeschüttelt. Die Bleiessiglösung wird zur Entfernung des Sekalins mit Äther extrahiert, dann entbleit und aus dem Filtrat von Schwefelblei das wirksame Harz mittels Essigester ausgezogen. Auch mit verdünntem Ammoniak läßt sich das Sphazelotoxin aus der ätherischen Lösung gewinnen, ebenso mit Kalkwasser. Seine Reindarstellung ist noch nicht gelungen.

Neuere Untersuchungen über die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns rühren von J. Kraft[1]) her und weichen in mehrfacher Hinsicht wieder von den früheren Angaben ab. Er gewinnt die Alkaloide auf folgende Weise: das pulverisierte Mutterkorn wird mit Äther wiederholt extrahiert; den ersten Auszug läßt man unverändert, die folgenden vereinigt man, engt sie auf das Gewicht des ersten ein, mischt nun die beiden Lösungen und schüttelt sie mit Mengen von $^1/_4$—$^1/_2$ Liter einer halbprozentigen Weinsäurelösung bis zur Erschöpfung aus, fällt die erhaltenen Auszüge mit Sodalösung, filtriert den Niederschlag ab und trocknet ihn über Schwefelsäure. Die Ausbeute an Rohbasen beträgt 2—2.5 $^0/_{00}$. Man löst dieselben in Essigsäure (1 g Base auf 3 g Säure), verdünnt mit Wasser auf 300 g, filtriert unter Zusatz von Kieselgur durch ein dichtes Filter und wäscht mit so viel Wasser, daß das Filtrat 400 g beträgt. Nun setzt man demselben eine Lösung von 1 g wasserfreiem Na_2SO_4 in 100 Teilen Wasser zu, wodurch das Sulfat des amorphen Alkaloides (Hydroergotinin) sich abscheidet, während das des kristallisierbaren (Ergotinins) in Lösung bleibt. Nach 2 Stunden saugt man den Niederschlag sorgfältig ab, rührt ihn dann mit etwas Wasser an, setzt

1) Archiv der Pharmazie 244, S. 336; Chem. Zentralblatt 1906, II, S. 1571.

reichlich Äther und die zur Zersetzung des Salzes nötige Menge Soda zu, schüttelt gut aus, zieht die ätherische Lösung ab, trocknet sie mit wasserfreiem Na_2SO_4 und beseitigt den Äther im Vakuum ohne Erwärmen. Bei sorgfältiger Arbeit hinterbleibt dann das Hydroergotinin als farbloser Sirup. Die vom Hydroergotinin abfiltrierte Flüssigkeit fällt man mit Soda, trocknet das abgeschiedene und gut ausgewaschene Ergotinin über Schwefelsäure, schüttelt es mit $1^1/_2$ Teilen Holzgeist, worin es sehr wenig löslich ist, läßt eine Stunde kühl stehen und kristallisiert es endlich aus Holzgeist um. Das Ergotinin beginnt bei 210° sich zu bräunen und zu sintern und schmilzt bei 219°. Reines Ergotinin und Hydroergotinin sind in trockenem Zustand licht- und luftbeständig, werden dagegen in der Wärme oder durch chemische Einflüsse leicht in amorphe, grünschwarze oder schwarze Zersetzungsprodukte umgewandelt. Das Hydroergotinin ist ein farbloses, amorphes Pulver, sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Holzgeist, ferner in fünf Teilen siedenden Benzols und 25 Teilen Benzol von 35°. Ergotinin dagegen löst sich in 60 Teilen siedenden Alkohols, 80 Teilen siedenden Holzgeistes und 150 Teilen siedenden Benzols. Das Sulfat des Ergotinins ist in Wasser viel leichter löslich (1 : 500) wie das Sulfat des Hydroergotinins (1 : 8000). Reines Hydroergotinin darf in Holzgeistlösung (1 : 2) bei mehrtägigem Stehen keine Kristalle ausscheiden und sich nicht grün färben. Kocht man die kalt bereitete Holzgeistlösung des Hydroergotinins mehrere Stunden am Rückflußkühler, so wird es vollständig in Ergotinin umgewandelt. Umgekehrt geht das letztere in verdünnter essigsaurer Lösung (ein Teil Base, zwei Teile Essigsäure und 97 Teile Wasser) innerhalb 10 Tagen größtenteils in Hydroergotinin über. Die beiden Alkaloide erzeugen Krampf und Gangrän, bewirken aber keine Uteruskontraktionen. Das Ergotinin und Hydroergotinin entsprechen dem kristallisierten, beziehungsweise amorphen Alkaloid Ergotinin Tanrets (siehe oben). Das Kornutin Koberts und Kellers und das Sekalin Jacobjs sind ebenfalls identisch mit Ergotinin.

Außerdem hat Kraft noch einige andere interessante Körper aus dem Mutterkorn isoliert, und zwar erhielt er aus dem vorher mit $CHCl_3$ erschöpften Mutterkorn, durch Ausziehen mit Wasser und Fällen mit Jodwismutjodkalium die Sekalinaminosulfosäure, $C_{15}H_{26}O_{15}\cdot(NH_2)SO_3H$, neben Cholin und Betain. Die Säure kristallisiert aus wenig Wasser in farblosen, zerfließlichen Prismen vom Schmelzpunkt 200° und gibt mit ammoniakalischem Silbernitrat einen weißen, beim Kochen sich nicht reduzierenden Niederschlag. Sie dürfte in Koberts Ergotinsäure enthalten sein. Außerdem isolierte Kraft die sogenannte Sekalonsäure. Pulverisiertes Mutterkorn wird mit Petroläther entfettet und hierauf mit $CHCl_3$ erschöpft (wozu für 3 kg Mutterkorn etwa 14 Tage erforderlich

sind). Die Chloroformlösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Petroläther behandelt, wobei ein trockenes, graugrünes Pulver hinterbleibt; dasselbe verreibt man mit konzentrierter Essigsäure, filtriert den Brei ab, wäscht mit Essigsäure nach, saugt gut ab, läßt die noch vorhandene Essigsäure abdunsten, kocht den auf dem Filter verbleibenden Rückstand zur Entfernung des Ergosterins mit wenig Holzgeist mehrmals aus und kristallisiert ihn endlich aus der 50 fachen Menge Chloroform so lange um, bis der Schmelzpunkt konstant ist. Die Ausbeute beträgt 2 ‰. Die Sekalonsäure bildet mikroskopische Nadeln, von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$ und hat den Schmelzpunkt 244°. In Wasser und Petroläther ist sie unlöslich, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und CCl_4, wenig löslich in Holzgeist und Äther, ziemlich in Essigester, löslich in 160 Teilen siedenden und 200 Teilen kalten Alkohols, in 100 Teilen siedenden Benzols, 50 Teilen siedender Essigsäure, löslich in Chloroform und Azeton, leicht löslich in Alkalien und Soda, unlöslich in Kalkwasser und $Mg(OH)_2$-Aufschwemmung. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer, gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung, mit Silbernitrat keinen Niederschlag, mit ammoniakalischer Silberlösung keine Reduktion und bildet amorphe, gelatinöse Salze von wechselnder Zusammensetzung. Läßt man 1 g Sekalonsäure 10—14 Tage in 25 g einer 20 %igen Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so gibt die gelbe Lösung beim Ansäuern nur noch einen ganz schwachen Niederschlag, während Äther dem Filtrat von diesem Niederschlag eine amorphe Substanz entzieht, welche in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht, in Alkohol und Äther sehr leicht, in Chloroform und Benzol fast unlöslich ist und bei etwa 200° unscharf schmilzt. Erhitzt man diese Substanz längere Zeit auf 100°, so verliert sie an Gewicht, wird wieder in Wasser unlöslich und bildet eine kleine Menge Sekalonsäure zurück. Salze von konstanter Zusammensetzung konnten auch von dieser Säure nicht erhalten werden. Erhitzt man die Sekalonsäure im H_2SO_4-Bad mehrere Stunden auf 255—260°, so spaltet sie Wasser und Kohlendioxyd ab und geht in eine amorphe, zitronengelbe Säure über, die in warmem Benzol, Alkohol und Holzgeist leicht, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser und kalter Sodalösung ist; beim Kochen mit letzterer geht sie langsam in Lösung, in kalten Laugen ist sie ohne Veränderung löslich, beim Erwärmen derselben geht sie aber in eine Säure über, welche wieder in Sodalösung leicht löslich ist. Die Sekalonsäure dürfte also eine β-Oxysäure eines γ-Laktons sein, die durch Sodalösung in die zugehörige, in Wasser lösliche Dioxydikarbonsäure, durch trockenes Erhitzen in das einfache Lakton verwandelt wird, das beim Erwärmen mit Lauge in die zugehörige Säure übergeht. Das sechste Sauerstoffatom ist als Phenolhydroxyl vorhanden und bewirkt die Löslichkeit des ein-

fachen Laktons in Alkalien. Die Sekalonsäure und ihre Derivate sind physiologisch unwirksam.

Nach den Patenten von Vahlen[1]) läßt sich aus dem Mutterkorn ein in Wasser löslicher, physiologisch wirksamer Bestandteil, Klavin genannt, auf folgende Weise isolieren: ein wässeriger Auszug des Pilzes wird mit gesättigter Barytlösung gefällt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert, beseitigt das in Lösung gegangene Barium mit Kohlendioxyd, dampft zur Sirupdicke ein und extrahiert mit absolutem Alkohol in der Hitze (500 ccm Alkohol für 500 g Mutterkorn). Die alkoholische Lösung wird vorsichtig bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die Kristalle werden schließlich aus Weingeist umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt einige Gramme auf 1 Kilogramm Mutterkorn. Man kann das Verfahren noch vereinfachen, wenn man statt der Barytfällung den trockenen Rückstand des wässerigen Auszuges mit 75 % igem Weingeist auskocht und diesen Extrakt eindunstet. Das Klavin ist eine stickstoffhaltige, in Wasser leicht lösliche, in farblosen Nadeln (aus 75 %igem Alkohol) kristallisierende Substanz, welche bei trächtigen Tieren, subkutan injiziert, heftige Uteruskontraktionen bewirkt.

In neuster Zeit ist das Studium des Tanretschen Ergotinins sowohl von dem Entdecker selbst wie auch von Barger und Carr wieder aufgegriffen worden. Die beiden letzteren Autoren[2]) isolierten das Ergotinin nach dem Tanretschen Verfahren (siehe S. 78) fanden auch bei der Analyse denselben C- und H-Gehalt, dagegen mehr N (11.7% statt 9% wie Tanret angab). Die Molekulargewichtsbestimmung ergab in Phenollösung den Wert 516, diejenige in Pyridinlösung 463. Das kristallinische Ergotinin besitzt daher wahrscheinlich die Formel $C_{28}H_{32}N_4O_4$. Kristallisierte Salze und organische Derivate konnten nicht erhalten werden. Das Ergotinin scheint keine Phenol- und Methoxylgruppe, dagegen eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe zu enthalten. Das in der ätherischen Mutterlauge des Ergotinins sich findende Alkaloid (von Tanret amorphes Ergotinin, von Kobert Kornutin, von Kraft Hydroergotinin genannt) haben die beiden Autoren angeblich chemisch rein dargestellt und Ergotoxin genannnt. Diese Base bildet kristallinische Salze: ein in Prismen kristallisierendes Oxalat, ein Tartrat und ein in Nadeln kristallisierendes Phosphat. Dem Ergotinin steht das Ergotoxin chemisch nahe. Es ist zum Unterschied von ersterem in wässeriger Lauge löslich und bildet ein Benzoylderivat. Beide Basen bilden stark fluoreszierende Lösungen und geben mit H_2SO_4 und $FeCl_3$ die nach Keller für das Ergotinin charakteristische Farbenreaktion. Ergotinin ist physiologisch

1) Chemiker-Zeitung 1906, Nr. 84.

2) Chemical News 94, S. 89; Chem. Zentralblatt 1907, I, S. 53.

nahezu unwirksam, während das Ergotoxin die typische Mutterkornwirkung zeigt. Tanret[1]) bestätigt den höheren Stickstoffgehalt des Ergotinins (er fand 11.76%) hält aber das von Barger und Carr gegefundene Molekulargewicht für unrichtig, weil das Ergotinin mit Phenol eine Verbindung gibt. Er gibt dem Ergotinin die Formel $C_{35}H_{40}N_5O_5$, mit welcher auch die Analysen des Chlorhydrats, Bromhydrats und Chlorplatinats übereinstimmen. Das letztere hat die Formel

$$(C_{35}H_{40}N_5O_5 . HCl)_2PtCl_4$$

und ist in kaltem Wasser unlöslich. Das Drehungsvermögen des Ergotinins in Chloroformlösung sinkt mit der Verdünnung, aber nur halb so stark wie das der Phenolverbindung:

Ergotinin	Konzentration	Ergotininphenolat	Konzentration
$\alpha_D = + 377.4°$	1 : 30	$\alpha_D = + 322.5°$	(0.4 g Ergotinin, 4 g Phenol u. $CHCl_3$ auf 12 ccm aufgefüllt)
$\alpha_D = + 375°$	1 : 60	$\alpha_D = + 312.7°$	1 : 60
$\alpha_D = + 369.9°$	1 : 120	$\alpha_D = + 300°$	1 : 120
$\alpha_D = + 357.5°$	1 : 240	$\alpha_D = + 283.2°$	1 : 140

Tanret betrachtet das von ihm amorphes Ergotinin genannte zweite Alkaloid als eine molekulare Modifikation des kristallisierten und hält einen zweiten Namen (Ergotoxin) für unpassend. Ferner behauptet er, daß das Ergotinin in verdünnter Lauge ebenfalls löslich und auch physiologisch wirksam sei.

Soweit reichen die bisherigen Forschungsergebnisse. Von einer sicheren Kenntnis der wirksamen Stoffe des Mutterkorns kann vorläufig noch keine Rede sein; doch steht das Vorhandensein zweier, einander chemisch nahe verwandter Basen, welche wenigstens zum Teil die Träger der spezifischen Eigenschaften des Mutterkorns sind, vollkommen fest. Bezüglich der zahlreichen übrigen Substanzen müssen neue entscheidende Untersuchungen abgewartet werden.

Der offizinelle Mutterkornextrakt wirkt in größerer Dosis als narkotisches Gift, wobei Kopfschmerzen, Schwindelanfälle und Schläfrigkeit auftreten. Häufig zeigt sich auch Erweiterung der Pupille und Gesichtsstörungen (Funken vor den Augen u. dgl.) Der Herzschlag wird meist verlangsamt, der Querschnitt der Blutgefäße verengt und die Blutzirkulation in den Kapillaren besonders der vom Herzen am weitesten entfernten Körperteile herabgesetzt. Besonders charakteristisch ist die Kontraktion der Blutgefäße und Muskeln gewisser Organe, namentlich des Uterus. Man wendet deshalb das Mutterkorn in der Geburtshilfe als wehenbeförderndes Mittel an, ferner zur Stillung profuser Blutungen

1) Journal de pharm. et chimie (6), 24, S. 397; Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 53.

(z. B. des Magens, Darms und der Harnwege). Durch mutterkornhaltiges Mehl werden zuzeiten epidemisch auftretende Krankheiten (Ergotismus) hervorgerufen, welche nach ihren wichtigsten Symptomen als Kriebelkrankheit (Ergotismus convulsivus) und als Mutterkornbrand (E. gangraenosus) unterschieden werden. Im ersten Fall treten Ameisenkriechen in den Extremitäten, Wadenkrampf, Konvulsionen, später lähmungsartige Erscheinungen auf, im zweiten Fall manifestieren sich weniger diese Krämpfe, dagegen treten in den vom Herzen entferntesten Körperteilen Erythreme, später gangränöse Erscheinungen auf. Die Krankheit kann letal enden.

Wertbestimmung des Mutterkorns.

Hier ist wohl auch der Platz, die bezüglich der Wertbestimmung des Mutterkorns gemachten Vorschläge anzuführen.

Nach Dragendorff[1]) wird der therapeutische Wert des Mutterkorns durch die Bestimmung des Skleromucins und der Sklerotinsäure (siehe daselbst) ermittelt. Da man aber heute weiß, daß diese beiden Substanzen keine chemischen Individuen sind und außerdem von dem wirksamen Stoffe nur wenig enthalten, so ist diese Methode gegenwärtig wertlos. Keller[2]) gründet seine Wertbestimmungsmethode auf die Abscheidung des Kornutins (siehe das.). Man verfährt nach seiner Angabe folgendermaßen: 25 g getrocknetes Pulver werden mit Petroläther entfettet und hierauf mit 100 g Äther übergossen. Nach 10 Minuten fügt man eine Aufschlämmung von 1 g Magnesiumoxyd in 20 ccm Wasser zu und schüttelt 1/2 Stunde lang kräftig durch. Hierauf werden 80 oder, wenn das nicht möglich ist, 76 oder 72 ccm der Ätherlösung abgegossen, eventuell durch längeres Stehenlassen geklärt und öfters mit 1/2 %iger Salzsäure ausgeschüttelt, bis Jodquecksilberjodkalium keine Trübung bewirkt. Nach dem Filtrieren (nötigenfalls unter Zusatz einer Messerspitze voll mit Salzsäure gewaschenen Talkpulvers) versetzt man die wässerige Lösung mit Äther und überschüssigem Ammoniak, schüttelt gut durch, wiederholt das Ausschütteln mit Äther 2—3 mal, destilliert den Äther ab, trocknet den Rückstand im Exsikkator und wägt. Keller fand nach dieser Methode in sechs Handelssorten 0.095—0.225 % Alkaloid, in 2 Jahre altem Mutterkorn noch 0.165 %.

Alkaloid von *Claviceps microcephala* Went.

Nach Hartwig[3]) erhält man, wenn man die zerkleinerten Sklerotien mit Petroläther entfettet und hierauf mit Äther extrahiert, aus der

---

1) Chem. Zentralblatt 1877, S. 350.

2) Zeitschr. für analytische Chemie 1895, S. 115.

3) Schweizer Wochenschrift für Pharmazie 33, S. 13; Chem. Zentralblatt 1891, 1, S. 498.

Ätherlösung ein Alkaloid (in der Menge von 0.81 %), welches sich mit Schwefelsäure blau färbt, mit Eisenchlorid und H_2SO_4 undeutlich die Reaktion des sog. Kornutins gibt und höchst wahrscheinlich mit ihm identisch ist.

Ustilagin.

Der Pilz des Maisbrandes (*Ustilago Maidis* Tul.) enthält ein Alkaloid, welches Rademaker und Fischer[1]) als Ustilagin bezeichnen. Es ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, schmeckt intensiv bitter und wird durch Kaliumquecksilberjodid aus seinen Salzlösungen gefällt. Mit Schwefelsäure gibt es Braunfärbung, welche bald in ein intensives Grün übergeht, mit Eisenchlorid eine dunkelrote Farbenreaktion. Es ist kristallisiert und liefert auch kristallisierende Salze. Das Azetat wurde in langen, dünnen Nadeln erhalten. Analysen fehlen. Zur Isolierung wird die Pilzwucherung mit verdünntem Alkohol extrahiert, der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, der Rückstand mit etwas H_2SO_4 versetzt und in einem Osmometer durch mindestens 12 Tage dialysiert. Hierauf wird die Flüssigkeit, welche die diffundierten Stoffe enthält, bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol gewaschen und in destilliertem Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wird mit Lauge im Überschuß versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Alkaloid kristallisiert zurückbleibt. Die Ausbeute ist gering; doch schreiben dies die Autoren den Mängeln der Isolierungsmethode zu. Die Wirkung des Ustilagins ist der des Mutterkorns sehr ähnlich.

Außerdem ist eine zweite Base vorhanden, welche aber nur amorph erhalten werden konnte und noch nicht näher untersucht ist.

Der Pilz enthält ferner beträchtliche Mengen von Trimethylamin (1.5%). Die Base steht vielleicht in genetischem Zusammenhange mit dem Ustilagin; doch tritt sie nicht ausschließlich als Zersetzungsprodukt (infolge der Laugenwirkung) auf, sondern kann auch direkt beim vorsichtigen Eindampfen des Äther- oder Alkoholextraktes wahrgenommen werden, ohne daß KOH dabei in Verwendung kommt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß im gleichen Pilz eine Säure aufgefunden wurde, welche in Nadeln kristallisiert, auch kristallisierende Salze bildet, in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist und kohlensaure Alkalien zersetzt. Sie wurde aus dem Ätherextrakt in der Menge von 2% gewonnen und Sklerotinsäure genannt. Doch hat sie mit der Sklerotinsäure Dragendorffs (s. o.) nichts zu tun.

---

1) Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins 41, S. 419; Chem. Zentralblatt 1887, S. 1257.

12. Kohlehydrate und verwandte Körper.

Über die Körper dieser Gruppe liegen verhältnismäßig eingehende Untersuchungen vor, insbesondere über die höher wertigen Alkohole und kristallisierbaren Zuckerarten.

Von den ersteren sind bisher in Pilzen aufgefunden worden: der Mannit, der Volemit und der Inosit.

Mannit $C_6H_{14}O_6$.

Dieser Körper gehört zu den in den höheren Pilzen ganz allgemein verbreiteten Stoffen. Seine Gewinnung ist eine recht einfache. Pilze, welche ihn in reichlicher Menge enthalten, wie z. B. *Russula integra* L. (mit einem Gehalt von 19—20 %) werden einfach in getrocknetem Zustand mit gewöhnlichem Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Sirupdicke eingedampft, worauf sich der Mannit kristallisiert abscheidet. Man löst die Rohkristallisation in Alkohol, kocht mit Tierkohle und läßt kristallisieren[1]). Da die erste Kristallisation aber meist in einer sehr zähflüssigen Mutterlauge eingebettet ist, so empfiehlt sich das von Bourquelot[2]) bei *Lactarius piperatus* L. angewendete Verfahren, besonders dann, wenn auch größere Mengen von Fett und Harz vorhanden sind: man kocht das getrocknete Material mit 80 % igem Alkohol aus (5 Liter Alkohol auf 1 kg getrockneter Pilze), wiederholt nötigenfalls die Prozedur, läßt die alkoholischen Lösungen etwa 24 Stunden stehen, filtriert eventuell, destilliert den Alkohol ab und beseitigt dessen letzte Reste durch Eindampfen auf dem Wasserbad. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das sich abscheidende Fett und Harz abgetrennt, die wässerige Lösung mit Äther ausgeschüttelt und nach Beseitigung des letzteren zur Kristallisation eingedampft. Die Masse wird zur Verdünnung des sirupösen Anteils mit 80 % igem Alkohol angerührt und abgesaugt, worauf das Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel erfolgt. Sollen frische Pilze verarbeitet werden, so kann man dieselben nach Bourquelot[3]) gründlich mit Wasser auskochen, den Extrakt eindampfen und den erhaltenen Sirup mit 80 % igem Alkohol in der Siedehitze erschöpfen. Die alkoholische Lösung läßt man 24 Stunden stehen, filtriert, destilliert den Alkohol ab und dampft zur Kristallisation ein. Hierbei kann sich auch gleichzeitig Mykose ausscheiden. Über die Trennung der beiden ist bei Mykose nachzusehen. Es wäre noch zu bemerken, daß es in manchen Fällen, wenn viel amorphe Kohlehydrate vorhanden sind, empfehlenswert ist, die Extrakte mit Bleizucker und

1) Berliner Berichte 1879, S, 1635.

2) Bulletin de la société mycologique de France V, S. 132 (1890).

3) Bulletin de la société mycologique de France V, 4. Heft (1890).

Ammoniak zu fällen, die Niederschläge und den Überschuß des Bleis zu beseitigen und erst dann zur Kristallisation einzudampfen.

Infolge seiner leichten Kristallisierbarkeit ist der Mannit schon frühzeitig in den Pilzen entdeckt worden. Schon Braconnot[1]) hat ihn aus mehreren Spezies (*Volvaria volvacea* Bull., *Lactarius piperatus* Scop., *Hydnum repandum* L. und *hybridum* Bull., *Cantharellus cibarius* Fr. *Phallus impudicus* L., *Boletus juglandis* Bull. und *Peziza nigra* Bull.) isoliert und als Pilzzucker (sucre de champignon) bezeichnet. Vauquelin[2]), dessen Untersuchungen ein wenig später ausgeführt wurden, fand den gleichen Stoff in *Agaricus campestris* L. und *Agaricus theiogalus* Bull.; er war der erste, welcher die Identität des Pilzzuckers mit dem Mannit vermutete. Mehrere Jahre später entdeckte Biltz[3]) in der Peridie der Hirschtrüffel (*Lycoperdon cervinum* L. = *Elaphomyces granulatus* Fr.) denselben Körper. Liebig und Pelouze[4]) fanden den Mannit später im *Cantharellus cibarius* Fr. und *Clavaria coralloides*. Auch hielten sie den von Wiggers[5]) aus dem Mutterkorn isolierten Zuckerstoff für Mannit, was jedoch ein Irrtum war. Riegel[6]) erhielt aus der Trüffel einen »Pilzzucker«, dessen Beschreibung auf Mannit hinweist, doch fanden ihn Riegel und Braconnot gärungsfähig. Später untersuchten Schlossberger und Doepping[7]) mehrere Pilzarten und konnten in einigen derselben Mannit nachweisen. Knop und Schnedermann[8]) isolierten ihn aus *Lactarius piperatus* L., Bolley[9]) aus demselben Pilz und aus *Clavaria flava* Fr., Gobley[10]) und Lefort[11]) aus gewöhnlichem Champignon, der letztere auch aus der eßbaren Trüffel[12]). Kohlrausch[13]) fand Mannit in *Helvella esculenta* Pers., *Morchella esculenta* Pers., *Morchella conica* Pers. und *Agaricus campestris* L., Boudier[14]) in sehr reichlicher Menge im selben Pilz, Ludwig und Busse[15]) in der Hirschtrüffel (*Elaphomyces granulatus* Fr.), Sacc[16]) in

1) Annales de chimie 79, S. 265 (1811); 80, S. 272 (1813) und 87, S. 237 (1813).
2) Ebenda 85, S. 5 (1813).
3) Neues Journal der Pharmazie (Trommsdorff) XI, S. 3 (1825).
4) Annales de chimie et de physique 63 S. 138 (1836).
5) Annalen der Pharmazie I, S. 129 (1832).
6) Jahrbuch für prakt. Pharmazie VII, S. 223 (1843).
7) Annalen der Chemie und Pharmazie 52, S. 106 (1844).
8) Journal für prakt. Chemie 32, S. 411 (1844).
9) Annalen der Chemie und Pharmazie 86, S. 44 (1853).
10) Journal de pharmacie et de chimie 28, S. 81 (1856).
11) Ebenda 29, S. 190 (1856).
12) Ebenda 31, S. 440 (1857).
13) Über die Zusammensetzung einiger eßbarer Pilze, Dissertation, Göttingen 1867.
14) Die Pilze, übersetzt von Husemann 1867, S. 73.
15) Archiv der Pharmazie 189, S. 24 (1869).
16) Comptes rendus 76 (1873).

Russula foetens Pers. Ferner hat Müntz[1]) zwanzig verschiedene Pilzspezies untersucht und in denselben teils Mannit, teils Mykose, teils beide vorgefunden (siehe Tabelle VI). Thörner[2]) wies das reichliche Vorkommen des Mannits in *Russula integra* L. nach, Bissinger[3]) fand ihn in der Hirschtrüffel, Böhm[4]) in *Boletus luridus* Schaeff. und *Amanita pantherina* DC. Umfang reiche Untersuchungen über das Vorkommen des Mannits und der Kohlehydrate hat Bourquelot[5]) angestellt, seine Resultate sind in der unten stehenden Tabelle angegeben. In letzter Zeit ist der Körper auch von Zellner[6]) im Fliegenpilz und von H. und A. Euler[7]) im *Boletus scaber* Fr. nachgewiesen worden.

Volemit, $C_7H_9(OH)_7$. Dieser Körper ist von Bourquelot[8]) im *Lactarius volemus* Fr. entdeckt worden. In letzter Zeit hat man ihn auch in einer Phanerogame (*Primula grandiflora*) gefunden[9]). Die Gewinnung aus dem Pilz ist ähnlich wie die des Mannits. Der getrocknete Pilz wird mit 85grädigem Alkohol ausgekocht, die erkaltete Flüssigkeit filtriert, der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand mit kochendem, 95%igem Alkohol aufgenommen. Aus der Lösung scheidet sich nach einigen Tagen der Volemit in mikroskopischen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten, feinen Kristallnadeln aus. Nach etwa 14 Tagen ist die Kristallisation beendet. Man kristallisiert das Rohprodukt aus kochendem, 80%igem Alkohol um. Der Volemit ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol (bei 14° ein Teil in 280 Teilen 90%igen Alkohols), doch begünstigen gewisse organische Stoffe seine Löslichkeit; in heißem Alkohol ist er weit leichter löslich. Er ist schwach rechtsdrehend: Bourquelot fand bei $14° \alpha_D = +1.99°$ bis $+2.40°$, E. Fischer[10]) bei $20° \alpha_D = +1.92°$. Zusatz von Borsäure ändert das Drehungsvermögen nicht. Der Schmelzpunkt liegt nach Bourquelot bei 141—142°, nach Fischer bei 149—151° (korrigiert 151—153°), bei 147° tritt Sinterung ein. Die Zusammensetzung ist nach Bourquelot 7.30—7.35% H und 38.91—39,22% C, nach Fischer 7.54% H und 39.34% C. Die Formel $C_6H_{14}O_6$ verlangt

1) Comptes rendus 76, S. 649 (1873); 79, S. 1182 (1874); Annales de chimie et de physique 8, S. 56 (1876).

2) Berliner Berichte 11, S. 533 (1878) und 12, S. 1630 (1879).

3) Archiv der Pharmazie 21, S. 21 (1883).

4) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 19, S. 60 (1885).

5) Les Hydrates de carbone chez les champignons. Bulletin de la société mycologique de France Tome V—IX (1889—1893).

6) Monatshefte für Chemie 1906, S. 107.

7) Archiv för Kemie I, S. 365; Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 1107.

8) Bulletin de la société mycologique de France V, S. 143 ff. (1889).

9) Chemiker-Zeitung 1902, II, S. 1132.

10) Berliner Berichte 28, S. 1973 (1895).

7.68 % H und 39.56 % C, die Formel $C_7H_{16}O_7$ 7.54 % H und 39.62 % C. Da die Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung gering sind, so hat E. Fischer den Alkohol in den zugehörigen Zucker verwandelt. Er oxydierte mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.14, indem er einen Teil Volemit mit zehn Teilen Säure durch 6 Stunden auf 50° erwärmte; sodann entfernte er die Stickoxyde durch einen Luftstrom, neutralisierte genau mit Kalilauge, fällte den Salpeter mit Alkohol, filtrierte, dampfte die Lösung im Vakuum ein und extrahierte den Rückstand mit absolutem Alkohol. Der Zucker bildet, so dargestellt, einen Sirup, welcher aber noch Salze enthält. Da das Phenylhydrazon leicht löslich ist, war es nicht möglich, ein reines Produkt zu gewinnen. Dagegen ist das Osazon daraus herstellbar. Dasselbe wird aber besser auf folgende Weise erhalten: 1 Teil Volemit wird nebst 2.4 Teilen kristallisierter Soda in 8 Teilen Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und 1 Teil Brom zugefügt. Dasselbe löst sich rasch beim Umschütteln, nach einer Stunde ist die Oxydation beendet. Man übersättigt schwach mit verdünnter Schwefelsäure, beseitigt das frei werdende Brom mit SO_2 und neutralisiert mit Natronlauge. Nun säuert man schwach mit Essigsäure an, fügt 2 Teile Phenylhydrazin, 2 Teile 50 %ige Essigsäure und 1 Teil Natriumazetat hinzu und erhitzt $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad. Das Osazon fällt erst ölig aus, wird aber bald kristallinisch. Man filtriert, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Äther. Zur Reinigung löst man in heißem Alkohol und fällt mit warmem Wasser. Die Ausbeute beträgt bloß 20 % der Theorie, da Oxydation wie Osazonbildung nicht glatt verlaufen. Das Osazon schmilzt bei 196° unter Zersetzung. In heißem Wasser ist es sehr schwer löslich, in heißem Alkohol leichter wie das Glukosazon. Die Analyse ergab C = 58.43 %, N = 14.17 % und H = 6.30 %, während $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$ C = 58.76 %, N = 14.43 % und H = 6.19 % und Glukosazon C = 60.33 %, N = 15.64 % und H = 6.14 % fordern. Die Zahlen für C und N zeigen, daß tatsächlich eine Heptose vorgelegen hat, und daß der Volemit daher nach der Formel $C_7H_9(OH)_7$ zusammengesetzt ist. Er ist also ein Isomeres des Perseits.

Hier wäre auch noch zu erwähnen, daß auch ein zyklischer Alkohol, der Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, von Marmé[1]) in *Lactarius piperatus* L. und *Clavaria crocea* Fr. aufgefunden worden ist. Zur Gewinnung kocht man die Pilze mit Wasser aus, fällt mit Bleiessig und schlägt im Filtrat den Inosit mit Bleiessig und Ammoniak nieder. Diese Fällung wird mit H_2S entbleit, eingedampft, und zuletzt wird Alkohol und etwas Äther zugefügt, worauf der Inosit auskristallisiert. Doch stellte ihn Marmé

---

1) Annalen der Chemie und Pharmazie 129, S. 222 (1864).

nicht in Substanz dar, sondern wies ihn nur durch die Scherersche Reaktion[1]) nach.

Von Zuckerarten sind bisher zwei Monosen, d-Glukose und d-Fruktose, und eine Biose, die Mykose, in Pilzen nachgewiesen worden.

Traubenzucker, d-Glukose, $C_6H_{12}O_6+H_2O$, ist wahrscheinlich sehr allgemein in den höheren Pilzen verbreitet, wenn auch sein Vorhandensein nur in vergleichsweise wenigen Fällen nachgewiesen worden ist. Auf ihn beziehen sich hauptsächlich die verschiedenen Angaben älterer Chemiker über das Vorkommen von »Zuckerstoff», welcher Fehlingsche Lösung reduziert und direkt gärungsfähig ist, wenn auch in den meisten Fällen eine Isolierung des Körpers nicht stattgefunden hat.

Zum Nachweis des Traubenzuckers verfährt man am besten folgendermaßen[2]): frische Pilze werden mit Wasser ausgekocht, der Extrakt eingedampft, mit 80—90%igem Alkohol ausgekocht und die Lösung vom Alkohol befreit. Bei getrocknetem Material kocht man gleich mit Alkohol aus und destilliert sodann das Lösungsmittel ab. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Extrakt wird in Wasser gelöst, mit basischem Bleiazetat gefällt, die Fällung abfiltriert und aus dem Filtrat der Überschuß des Bleis mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man beseitigt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom, neutralisiert die Flüssigkeit mit Soda oder Ätzbaryt und konzentriert dieselbe. Nun versetzt man zur Herstellung des Osazons mit Phenylhydrazin, essigsaurem Natrium und Essigsäure nach bekannter Vorschrift[3]) und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad, wobei sich das Osazon abscheidet. Freilich verhält sich Fruchtzucker (d-Fruktose) ebenso. Aber bei der meist reichlichen Anwesenheit amorpher Kohlehydrate ist es sehr schwer, den Traubenzucker im kristallisierten Zustand zu erhalten, und man wird in den meisten Fällen genötigt sein, das obige Verfahren einzuschlagen. Dasselbe ist auch anwendbar bei Prüfung der Mutterlaugen von der Kristallisation des Mannits und der Mykose auf Glukose.

Auf das Vorhandensein von Traubenzucker beziehen sich wohl die Angaben von Schloßberger und Doepping[4]), welche die Anwesenheit eines gärungsfähigen Zuckers in *Agaricus Russula* Schaeff., *Cantharellus cibarius* Fr. und *Agaricus emeticus* Haw. nachwiesen. Ebenso fand Lefort[5]) einen solchen Zucker im gewöhnlichen Champignon und Ludwig

---

1) Liebigs Annalen 81, S. 375.

2) Bourquelot, Bulletin de la société mycologique de France V (1889), p. 143 ff.; Zellner, Monatshefte für Chemie 1906, S. 108.

3) Berliner Berichte 17, S. 580.

4) Annalen der Chemie und Pharmazie 52, S. 106 (1844).

5) Journal de physique et chimie 29, S. 190 (1856).

und Busse[1]) in *Elaphomyces granulatus* Fr., Boudier[2]) in *Amanita bulbosa* Bull. und *muscaria* L., der letztere Autor spricht auch zuerst bestimmt von der Anwesenheit des Traubenzuckers, und zwar im Champignon und in *Boletus edulis* Bull. Später konstatierte Schmieder[3]) sein Vorkommen im Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* Fr.), nachdem schon früher Kohlrausch[4]) gärungsfähigen Zucker quantitativ in *Helvella esculenta* Pers., *Morchella esculenta* Pers. und *conica* Pers. bestimmt hatte. Auch Rathay und Haas[5]) fanden den Traubenzucker in verschiedenen *Phalloideen* und in der schwarzen, schleimigen Masse, zu welcher die Hüte der *Coprinus*-Arten bei zunehmendem Alter zerfließen, Morini[6]) bemerkte sein Vorkommen in *Clathrus cancellatus* L. und *Mutinus caninus* Huds. Bourquelot[7]) hat in seinen umfassenden Untersuchungen über die Zuckerstoffe der Pilze auch vielfach die Anwesenheit des Traubenzuckers und nicht näher qualifizierten gärungsfähigen Zuckers konstatiert, ebenso Ferry[8]). In letzter Zeit hat Zellner[9]) die Glukose im Fliegenpilz nachgewiesen (siehe auch Tabelle VI).

Fruchtzucker, d-Fruktose, ist das erste Mal aufgefunden worden von Rathay und Haas[5]) im *Phallus impudicus* L. Jedoch bemerkt Bourquelot (l. c.) dazu, daß bezüglich dieser Angabe doch noch Zweifel bestehen, da bisher niemals Rohrzucker bei Pilzen nachgewiesen werden konnte, durch dessen Inversion sich sonst allgemein das gleichzeitige Vorkommen von d-Glukose und d-Fruktose erklärt, und da die Substanz nicht in reinem Zustande isoliert, sondern nur durch Reaktionen identifiziert wurde, deren Eintritt kein absolut entscheidender Beweis ist. Jedenfalls müßten in dieser Frage neue Versuche angestellt werden.

Mykose, Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Diese Substanz, die einzige Biose, welche man bisher aus Pilzen isolieren konnte, ist zweifellos die interessanteste der hier in Betracht kommenden Zuckerarten. Wenn auch nicht ausschließlich in ihrem Vorkommen auf die Pilze beschränkt, ist sie doch einer der charakteristischsten Bestandteile derselben.

Sie bildet rhombische, süß schmeckende Kristalle, welche bei raschem Erhitzen bei 100° schmelzen, bei 130° ihr Kristallwasser verlieren und

1) Archiv der Pharmazie 189, S. 24 (1869).

2) Die Pilze 1867, S. 63, 70, 73, 76.

3) Über die Bestandteile von *Polyporus officinalis* Fr., Dissertation, Erlangen 1886, S. 46.

4) Über die Zusammensetzung einiger eßbarer Pilze, Dissertation, Göttingen 1867.

5) Wiener Akad. Berichte 87, I, S. 18 (1883).

6) Malpighia I. Fasc. VIII—IX, S. 369 (1887).

7) Siehe bei Mannit.

8) Revue mycologique 12, S. 136 (1891).

9) Monatshefte für Chemie 1906, S. 108.

festwerden und sodann wasserfrei bei 210° schmelzen. Sie ist rechtsdrehend (wasserfrei $[\alpha]_D = 199^\circ$ nach Berthelot, $[\alpha]_D = 197.28^\circ$ nach Apping), sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wird von Alkalien nicht gebräunt, reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Die molekulare Verbrennungswärme der kristallisierten Substanz ist 1345.3 cal., die der wasserfreien 1349·9 cal. Die Mykose wird von verdünnter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert und liefert keine Schleimsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie langsam (in 6 Stunden) aber vollständig in d-Glykose über. Doch entstehen dabei nach Apping auch noch andere, stärker als d-Glukose drehende Zucker. Nach Winterstein ist dies nicht der Fall. Sie vergärt nur sehr langsam mit Hefe, wahrscheinlich erst nach vorhergehender Inversion. Durch Bleiessig und Ammoniak wird sie gefällt, Phenylhydrazin wirkt nicht ein. Die Oktoazetylverbindung, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$ kristallisiert aus Alkohol, der Schmelzpunkt liegt bei 97—98°[1]).

Zur Darstellung werden möglichst frische Pilze mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat entbleit und eingedampft. Nach Bourquelot[2]) verfährt man am besten so, daß man die Pilze möglichst bald nach dem Einsammeln mit 90 %igem Alkohol auskocht, das Lösungsmittel abdestilliert, den Extrakt in einer Retorte so weit eindampft, daß sein Gewicht etwa $^1/_{10}$ von dem der verwendeten Pilze ausmacht, und nach dem Abkühlen drei bis vier Volume 90 %igen Alkohol zusetzt, um gewisse stickstoffhaltige Körper zu fällen. Man filtriert, beseitigt den Alkohol und dampft zur Sirupdicke ein. Da die Kristallisation der Mykose oft wochenlang braucht, ist es sehr vorteilhaft, den Sirup zu impfen. Man reibt nach Bourquelot auf einem Glasplättchen leicht einen Mykosekristall, bringt einen Tropfen des betreffenden Sirups darauf und läßt einige Zeit unter einer Glasglocke stehen. Die Kristallisation beginnt nach kurzer Zeit, nach 24 Stunden kann man die Kristalle abschaben und damit den übrigen Sirup impfen. Häufig wird sich gleichzeitig Mannit in dem mykosehaltigen Sirup vorfinden. Die Hauptmenge desselben läßt sich wohl leicht beseitigen, da der Mannit viel rascher und leichter kristallisiert. In manchen Fällen (z. B. bei *Lactarius piperatus*) gelingt es, nach der Kristallisation die größeren oktaederartigen Kristalle der Mykose von den Nadeln des Mannits durch mechanisches Ausklauben zu trennen; vielleicht kann auch der

---

1) Siehe Beilsteins Handbuch 3. Aufl., I. Bd., S. 1070; ferner Apping, Dorpater Dissertation 1885, und E. Fischer, Berliner Berichte 17, S. 583; Winterstein, Berliner Berichte 1893, S. 3094, und Schuckow, Verein für Rübenzuckerindustrie 1900, S. 818.

2) Bulletin de la société mycologique de France VII, S. 208 (1891).

Umstand, daß Mykose in starkem Alkohol schwerer löslich ist als Mannit, zur Trennung benutzt werden.

Die Mykose ist von Wiggers[1]) im Mutterkorn entdeckt worden (1832). Liebig und Pelouze[2]) hielten den Körper für Mannit, obwohl die Analysen abweichende Zahlen lieferten. Mitscherlich[3]) nahm nun 1857 die Untersuchung des Mutterkornzuckers wieder auf, konstatierte dessen Verschiedenheit vom Mannit, untersuchte näher seine Eigenschaften und gab ihm den Namen Mykose. Müntz[4]) bestätigt die Existenz der Mykose und identifizierte sie mit der von Berthelot (1859) aus der Trehalamanna isolierten Trehalose, wies auch ihr Vorkommen in verschiedenen Pilzen nach. Immerhin bestanden noch in den Angaben Mitscherlichs und Müntz' gewisse Differenzen, insbesondere hatte jener das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +173°$, dieser $= +199°$ gefunden, jener bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure einen in warzenförmigen Gebilden kristallisierenden, dieser einen nicht kristallisierbaren Zucker erhalten. In neuerer Zeit hat sich besonders Bourquelot[5]) eingehend mit der Mykose befaßt. Zunächst hat er gezeigt, daß der aus *Lactarius piperatus* L. isolierbare Zucker tatsächlich ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = 197—198°$ zeigt, und daß er, entgegen der Angabe von Müntz mit frischer Bierhefe langsam vergärt, ohne vorher invertiert zu werden. Die bisher angenommenen Verschiedenheiten zwischen Pilzmykose und Trehalose beruhen auf Irrtümern. Weiter gelang es Bourquelot, das Vorhandensein der Mykose in vielen Pilzen nachzuweisen, wie aus der nachfolgenden Tabelle VI (S. 100) zu ersehen ist.

Die nachstehende Tabelle VI erstreckt sich auf 233 Spezies, also auf eine sehr beträchtliche Zahl, welche freilich nach Bourquelot kaum $^1/_{20}$ der europäischen Arten beträgt. Dieser Autor ist der Meinung, daß man in Anbetracht dieses Umstandes noch andere, bisher in den Pilzen nicht beobachtete Zuckerstoffe wird auffinden können. Anderseits wird auch die Entstehung und Umbildung der Kohlehydrate in den Pilzen noch zahlreiche Probleme bilden, so z. B. die Beziehungen zwischen den Zuckerstoffen des *Scleroderma verrucosum* Pers. und seines Parasiten, des *Boletus parasiticus* Bull. oder der *Russula nigricans* Bull. und der *Nyctalis*-Arten, die Vorgänge beim Zerfließen der *Coprinus*-Arten, bei der Bildung von Perithezien und Gonidien der Ascomyceten usw.

Aus der Tabelle VI geht hervor, daß man bisher in 141 Spezies Mannit, in 146 Spezies Trehalose und in 56 Spezies beide Körper gefunden

1) Annalen der Pharmazie I, S. 129 (1832).
2) Annales de chimie et de physique 63, S. 138 (1836).
3) Journal für prakt. Chemie 73, S. 65 (1858).
4) Siehe bei Mannit.
5) Bulletin de la société mycologique de France V—IX (1890—1893).

hat. Es ist jedoch zu bemerken, daß in biochemischer Hinsicht diese Zahlen nicht viel zu bedeuten haben, da die untersuchten Pilze vielfach nicht unter gleichen Bedingungen untersucht worden sind. Das wichtigste Ergebnis der Bourquelotschen Untersuchungen ist nämlich dieses, daß die Zuckerstoffe in den Pilzen eine rasche Umwandlung erleiden. In jungen frischen Pilzen, unmittelbar nach dem Abpflücken, findet sich die Trehalose am reichlichsten, sie nimmt während der Entwicklung des Pilzes in den meisten Fällen an Menge ab. Während des Trocknens der Pilze verschwindet sie in der Regel vollständig (Ausnahmen siehe S. 114). Bemerkenswert ist auch, daß, wenn frische Pilze nicht sofort verarbeitet werden, sondern einige Stunden liegen bleiben, der Gehalt an Mykose schon bedeutend zurückgeht. Es liegt hier ein ähnlicher Fall vor wie beim Glykogen in tierischen Geweben. So stellte z. B. Bourquelot[1]) folgendes fest: frischer *Lactarius piperatus* Scop. ergab 4.3 $^0/_{00}$ an Mykose und 1.4 $^0/_{00}$ an Mannit, derselbe Pilz im getrockneten Zustand keine Mykose und 1.86 $^0/_{00}$ Mannit. Zur weiteren Untersuchung dieses Vorganges wurde eine größere Portion Pilze derselben Art (6 kg) in drei gleiche Teile geteilt: die erste Partie wurde sofort mit Wasser ausgekocht und auf Trehalose verarbeitet, sie ergab 15.25 g Mykose (aus 2 kg); die zweite Partie blieb 16 Stunden an der Luft liegen und wurde dann erst wie die erste behandelt, sie ergab 13.95 g Mannit und keine Mykose; die dritte Portion wurde unter eine Glocke gebracht und den Dämpfen von Chloroform ausgesetzt; nach 16 Stunden waren die Pilze braun und welk und hatten 452 ccm eines dunkelbraunen Saftes ausgeschieden; aus dieser Portion wurden 14.55 g Mykose und einige Dezigramme Mannit gewonnen. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Umwandlung der Mykose ein physiologischer Prozeß ist, der auch während des Trocknens weitergeht und durch Chloroform unterdrückt wird. Später hat Bourquelot nachgewiesen, daß die Mykose unter dem Einfluß eines Fermentes, der Trehalase, welches in den Pilzen weit verbreitet ist, hydrolytisch gespalten wird und dabei in Glykose übergeht (siehe Fermente). Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Mykose, wenn sie auch vielfach in Pilzen bisher nicht gefunden worden ist (siehe Tabelle VI), doch ganz allgemein in denselben vorübergehend auftritt und bei ihnen dieselbe biochemische Rolle spielt wie die Saccharose bei den grünen Pflanzen. Diese auffallende Erscheinung hängt wohl mit der Abwesenheit des Chlorophylls zusammen.

Die Glykose ist, wenn auch meist nicht als solche, sondern nur durch die Reduktion der Fehlingschen Lösung nachgewiesen, allgemein in Pilzen verbreitet. Wie aus der Tabelle hervorgeht, findet sie sich in

---

1) Bull. de la société mycologique de France VII, S. 5 (1891).

Tabelle VI.

Abkürzungen in der Tabelle: im g. P. = im getrockneten Pilz; im j. P. = im jungen, noch unentwickelten Pilz; im a. P. = im ausgewachsenen Pilz; im fr. P. = im frischen Pilz (ohne Rücksicht auf das Entwicklungsstadium); vorh. = vorhanden.

	Name des Pilzes	Beobachter und Jahr der Entdeckung	Mannit	Mykose (Trehalose)	Traubenzucker (bzw. direkt reduzierender Zucker)
1	*Amanita muscaria* L.	Boudier 1867	im fr. P.		
		Müntz 1873		im fr. P. 10 $^0/_0$ der Trockensubstanz	
		Bourquelot 1890	im g. P.	im j. P. 5 $^0/_{00}$	im a. P.
		Zellner 1904	im g. P. 7 $^0/_0$		im g. P. 2.7 $^0/_0$
2	*A. bulbosa* Bull. (*A. Mappa* Fr.)	Boudier 1867	im j. u. a. P.	im a. P.	im fr. P.
3	*A. caesarea* Scop.	Müntz 1873	im fr. P.	im fr. P.	
4	*A. pantherina* DC.	Bochmann 1885	vorh.		
5	*A. vaginata* Bull.	Bourquelot 1893	im j. P. 6 $^0/_{00}$	Spur	
6	*A. aspera* Fr.	derselbe 1893	Spur	2.5 $^0/_{00}$	
7	*A. rubescens* Fr.	derselbe 1893	im a. P.	im a. P. 0	
8	*A. strobiliformis* Vitt.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 5.3 $^0/_{00}$	im j. P. reichlich
9	*A. nitida* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P.	
10	*Lepiota procera* L.	derselbe 1891	im j. P. 7.7 $^0/_{00}$	im j. P. 0	im j. P. 0
11	*L. Friesii* Lasch.	derselbe 1892	im j. P. 7.7 $^0/_{00}$	im j. P. 0	im j. P. 0
12	*L. rhaeodes* Vitt.	derselbe 1892	im j. P. 6 $^0/_{00}$	im j. P. 0	im j. P. 0
13	*L. excoriata* Schaeff.	derselbe 1890	im j. P. 9.4 $^0/_{00}$	im j. P. Spuren	
14	*Armillaria mellea* Vahl.	derselbe 1889	im j. u. a. P. 9.2 $^0/_{00}$	im j. u. a. P. 0	
		Margewicz 1885	im g. P. 9.1—10.7 $^0/_0$		im g. P. 2.9—3.1 $^0/_0$
15	*Lactarius subdulcis* Bull.	Bourquelot 1888	im g. P. 6.6 $^0/_0$	im g. P. 0	im g. P.
16	*L. volemus* Fr.	derselbe 1889	im g. P. Volemit 5.8 $^0/_0$		
17	*L. pallidus* Pers.	derselbe 1888	im g. P. 10.5 $^0/_0$	im g. P. 0	im g. P. Glukose

18	*L. deliciosus* L.	Bourquelot 1889	im fr. P. 10.9 ‰	im fr. P. 0	
		Margewicz 1885	im g. P. 12.9—13.7 %		im g. P. 0.9—1.5 %
19	*L. vellereus* Fries. (var. *velutinus* Bert.)	Bourquelot 1886	im g. P. 7.7 %		im g. P. Glukose
		derselbe 1888	im g. P. 2.1 %		
		derselbe 1889	im fr. P. 9.1 ‰		
20	*L. piperatus* Scop.	Braconnot 1811	vorh.		
		Knop und Schneder-mann 1844	vorh.		
		Bourquelot 1886	im fr. P. 1.4 ‰	im fr. P. 4.3 ‰	
		derselbe 1888/9	im g. P. 1.9 %	im fr. P. 10 ‰	im fr. u. g. P. Glukose
		Margewicz 1885	im g. P. 13.5—15.7 %		im g. P. 4.2 %
21	*L. pyrogalus* Bull.	Bourquelot 1888	im g. P. 15 %	im g. P. 0	im g. P. vorh.
22	*L. controversus* Pers.	derselbe 1888	im g. P. 4.9 %	im fr. P. 0	im g. u. fr. P. Glukose
		derselbe 1889	im fr. P. 5.9 ‰		
		Margewicz 1885	im g. P. 13.9—14.7 %		im g. P. 1.8—2.1 %
23	*L. turpis* Weinm.	Bourquelot 1888	im g. P. 9.5 %	im fr. P. 0	im fr. u. g. P. Glukose
		derselbe 1889	im fr. P. 14.6 ‰		
		derselbe 1892	im j. P. 7.8 ‰	im fr. P. 0	im j. P. 0
24	*L. torminosus* Schaeff.	derselbe	im g. P. 5.1 %	im fr. P. 0	im fr. u. g. P. Glukose
			im fr. P. 11.0 ‰		
		Margewicz 1885	im g. P. 12.8—13.1 %		im g. P. 2 %
25	*L. viridis* Fr.	Müntz 1873		vorh.	
26	*L. rufus* Scop.	Bourquelot 1891	im j. P. 8.3 ‰	im j. P. 0	im j. P. 0
27	*L. vietus* Fr.	derselbe 1892	im a. P. 13.7 ‰	im a. P. 0	im a. P.
28	*L. quietus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 7.4 ‰	im j. P. Spuren	im j. P. 0
29	*L. blennius* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 1.4 ‰	im j. P. 0	im j. P. 0
30	*L. zonarius* Bull.	derselbe 1892	im a. P. 15.4 ‰	im a. P. 0	im a. P. 0
31	*Russula ochroleuca* Pers.	derselbe 1892	im j. P. 18 ‰	im j. P. 0	im j. P. 0
32	*R. fellea* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 14.2 ‰	im j. P. 0	im j. P. wenig
33	*R. foetens* Pers.	derselbe 1892	im j. P. 10.5 ‰	im j. P. 0	im j. P. 0
		Sace 1873	im fr. P. 6 ‰		
34	*R. integra* L.	Thörner 1878	im g. P. 19—20 %		
35	*R. cyanoxantha* Schaeff.	Bourquelot 1890	im a. P. 18.3 ‰		
		derselbe 1892	im j. P. 14.1 ‰	im j. P. 0	im j. P. 0
		derselbe 1890	im g. P. 12.05 %		im a. P. reichlich

	Name des Pilzes	Beobachter und Jahr der Entdeckung	Mannit	Mykose (Trehalose)	Traubenzucker (bzw. direkt reduzierender Zucker)
36	*Russula lepida* Fr.	Bourquelot 1892	im a. P. 26.7 $^0/_{00}$	im a. P. Spuren	im a. P. 0
37	*R. virescens* Schaeff.	derselbe 1892	im a. P. 18.9 $^0/_{00}$	im a. P. Spuren	im a. P. 0
38	*R. delica* Vaill.	derselbe 1892	im a. P. 15.3 $^0/_{00}$	im a. P. 0	im a. P. 0
39	*R. Queletii* Fr.	derselbe 1890	im j. P. 19.75 $^0/_{00}$ im a. P. 19.8 $^0/_{00}$	im j. u. a. P. 0	im j. P. 0.505 $^0/_{00}$ im a. P. 1.7 $^0/_{00}$
40	*R. adusta* Pers.	derselbe 1890	im j. P. 23.3 $^0/_{00}$		
41	*R. nigricans* Bull.	derselbe 1889	im g. P. 16.5 $^0/_0$		
42	*Tricholoma rutilans* Schaeff.	derselbe 1890	im j. P. 0	im j. P. 7.5 $^0/_{00}$	
43	*T. flavobrunneum* Fries.	derselbe 1890	im halb a. P. 5.25 $^0/_{00}$	im halb a. P. 4.5 $^0/_{00}$	
44	*T. pessundatum* Fries.	derselbe 1889	im fr. P. 5.7 $^0/_{00}$	im fr. P. 0.3 $^0/_{00}$	im fr. P. wenig
45	*T. terreum* Schaeff.	derselbe 1890	im fr. P. 5.25 $^0/_{00}$	im fr. P. 0	
46	*T. Russula* Schaeff.	derselbe 1891 Margewicz 1885	im fr. P. 0 im g. P. 12 $^0/_0$	im fr. P. 6.5 $^0/_{00}$	 im g. P. 5.2 $^0/_0$
47	*T. cinerascens* Bull.	Bourquelot 1891	im j. P. 0	im j. P. 10.6 $^0/_{00}$	im j. P. vorh.
48	*T. album* Schaeff.	derselbe 1891	im a. P. 8 $^0/_{00}$	im a. P. 0	
49	*T. resplendens* Fr.	derselbe 1891	im a. P. 4.2 $^0/_{00}$	im a. P. 0	
50	*T. sulfureum* Bull.	derselbe 1891	im j. P. 5.2 $^0/_{00}$ im a. P. 3—6 $^0/_{00}$	im j. u. a. P. 0	im j. P. 0 im a. P. wenig
	Agaricus sulfureus enthält nach Müntz Trehalose. Doch dürfte hier eine Verwechslung mit einer andern Spezies vorliegen.	Müntz 1873	im j. P. 0 im a. P. vorh.	im j. u. a. P. vorh.	
51	*T. nudum* Bull.	Bourquelot 1892	im j. P. Spur	im j. P. 1.7 $^0/_{00}$	im j. P. 0
52	*T. saponaceum* Fr.	derselbe 1892	im a. P. 0	im a. P. 2.2 $^0/_{00}$	im a. P. 0
53	*T. Columbetta* Fr.	Müntz 1873 (?) Bourquelot 1892	 im a. P. 3.6 $^0/_{00}$	vorh. im a. P. 0	 im a. P. 0
54	*T. ustale* Fr.	derselbe 1892	im j. P. Spur	im j. P. 1.8 $^0/_{00}$	im j. P. reichlich

55	*Clitocybe nebularis* Batsch.	Bourquelot 1889	im j. P. Spur im a. P. vorh.	im j. P. 5.9 $^0/_{00}$ im a. P. vorh.	
56	*Cl. cyathiformis* Bull.	derselbe 1890	im j. P. 0	im j. P. 2.7 $^0/_{00}$	
57	*Cl. laccata* Scop.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	
58	*Cl. infundibuliformis* Schaeff. . . .	derselbe 1891	im fr. P. 0	im fr. P. vorh.	
59	*Cl. socialis* D. C.	derselbe 1891	im fr. P. 9.75 $^0/_{00}$	im fr. P. 0	im fr. P. Spur
60	*Cl. inversa* Scop.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	
61	*Cl. geotropa* Bull.	derselbe 1891	im j. P. wenig	im j. P. 3.5 $^0/_{00}$	im j. P. 0
62	*Cl. proxima* Boud.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. 3.6 $^0/_{00}$	im j. P. 0
63	*Collybia butyracea* Bull.	derselbe 1890	im j. P. 6.9 $^0/_{00}$ im a. P. 2.5 $^0/_{00}$	im j. P. 0 im a. P. 0	im j. P. 0.41 Glukose im a. P. 0.78 $^0/_{00}$
64	*C. maculata* Alb. et. Sch.	Müntz 1873 (?) Bourquelot	vorh. im a. P. vorh. im g. P. 4.5 $^0/_{00}$	 im a. P. vorh. im g. P. 0	
65	*C. fusipes* Bull.	Müntz 1873 Bourquelot 1891	vorh. im j. P. 0 im a. P. vorh. im g. P. 2.7 $^0/_0$	vorh. m. j. P. vorh. im a. P. vorh. im g. P. 0	 im g. P. reichlich
66	*C. dryophila* Bull.	derselbe 1891	im a. P. vorh.	im a. P. Spuren	
67	*C. longipes* Bull.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 5.15 $^0/_{00}$	im j. P. Spuren
68	*C. confluens* Pers.	derselbe 1892	im j. P. 3.8 $^0/_{00}$	im j. P. 0.6 $^0/_{00}$	im j. P. 0
69	*Hygrophorus hypothejus* Fr.	derselbe 1890	im j. P. 2.2 $^0/_{00}$ im a. P. 0.85 $^0/_{00}$	im j. P. 0.7 $^0/_{00}$ im a. P. 0	im j. P. 0.565 $^0/_{00}$ im a. P. 0.54 $^0/_{00}$
70	*H. cossus* Sowerb.	derselbe 1890	im j. P. 1 $^0/_{00}$	im j. P. 0	im j. P. Spur
71	*H. agathosmus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 3.45 $^0/_{00}$	im j. P. 0	im j. P. 0
72	*H. olivaceo-albus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 5.2 $^0/_{00}$	im j. P. 4.2 $^0/_{00}$	im j. P. 0
73	*H. virgineus* Wolf	derselbe 1891	im a. P. 4.2 $^0/_{00}$	im fr. P. Spur	
74	*Omphalia scyphoides* Fr.	Müntz 1873	vorh.		
75	*Panus stipticus* Bull.	Bourquelot 1892	im fr. P. Spur	im fr. P. 1.6 $^0/_{00}$	im fr. P. Spur
76	*P. conchatus* Bull. ?	Müntz 1873	vorh.		
77	*P. torulosus* Pers.	Bourquelot 1892	im fr. P. 0	im fr. P. 4 $^0/_{00}$	im fr. P. Spur
78	*Mycena polygramma* Bull.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 3.8 $^0/_{00}$	im j. P. 0

	Name des Pilzes	Beobachter und Jahr der Entdeckung	Mannit	Mykose (Trehalose)	Traubenzucker (bzw. direkt reduzierender Zucker)
79	*Mycena galericulata* Scop.	Bourquelot 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	
80	*M. pelianthina* Pers.	derselbe 1892	im a. P. 2.8 $^0/_{00}$	im a. P. 0	im a. P. sehr wenig
81	*Lentinus tigrinus* Bull.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. 2.8 $^0/_{00}$	im a. P. reichlich
82	*L. cochleatus* Pers.	derselbe 1892	im fr. P. wenig	im fr. P. 12 $^0/_{00}$	im fr. P. reichlich
83	*Marasmius oreades* Bull.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. 3.5 $^0/_{00}$	im fr. P. 0
84	*Pleurotus ostreatus* Jacq.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	
85	*Pl. geogenius* DC.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. 3 $^0/_{00}$	im j. P. 0
86	*Pl. dryinus* Pers.	derselbe 1892	im a. P. 2.2 $^0/_{00}$	im a. P. 1.7 $^0/_{00}$	im a. P. reichlich
87	*Volvaria bombycina* Schaeff.	derselbe 1890	im j. P. 0	im j. P. 5 $^0/_{00}$	
88	*V. volvacea* Bull.	Braconnot 1811	vorh.		
89	*Entoloma sinuatum* Fr.	Bourquelot 1891	im a. P. vorh.	im a. P. 0	
90	*E. nidorosum* Fr.	derselbe 1891	im j. u. a. P. vorh.	im j. u. a. P. vorh.	
91	*Cortinarius obtusus* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	
92	*C. imbutus* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 8.5 $^0/_{00}$	
93	*C. psammocephalus* Bull.	derselbe 1890	im j. P. 0	im j. P. 9.5 $^0/_{00}$	
94	*C. armillatus* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 7.5 $^0/_{00}$	im j. P. vorh.
95	*C. torvus* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 5.3 $^0/_{00}$	im j. P. reichlich
96	*C. cinnamomeus* L.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 5.6 $^0/_{00}$	im j. P. 0
97	*C. sublanatus* Sow.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 9.2 $^0/_{00}$	im j. P. wenig
98	*C. elatior* Fr.	derselbe 1891	im j. P. Spur	im j. P. 2.9 $^0/_{00}$	im j. P. Spur
99	*C. coerulescens* Schaeff.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 3.3 $^0/_{00}$	im j. P. 0
100	*C. glaucopus* Schaeff.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 7.9 $^0/_{00}$	im j. P. 0
101	*C. variicolor* Pers.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 4.4 $^0/_{00}$	im j. P. 0
102	*C. cyanopus* Secret.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 5.75 $^0/_{00}$	im j. P. 0
103	*C. croceolitus* Quel.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 3.3 $^0/_{00}$	im j. P. 0
104	*C. argutus* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 10.6 $^0/_{00}$	im j. P. wenig

105	*C. castaneus* Bull.	Bourquelot 1892	im j. P. 0	im fr. P. $16^0/_{00}$	im fr. P. 0
106	*C. saturninus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im fr. P. $4.8^0/_{00}$	im fr. P. 0
107	*C. sciophyllus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $5.8^0/_{00}$	im j. P. 0
108	*C. brunneus* Pers.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $5.4^0/_{00}$	im j. P. 0
			im a. P. Spur	im a. P. $4.6^0/_{00}$	im a. P. 0
109	*C. hinnuleus* Sow.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $12.5^0/_{00}$	im j. P. 0
110	*C. evernius* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $6.5^0/_{00}$	im j. P. 0
111	*C. impennis* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $5.5^0/_{00}$	im j. P. wenig
112	*C. bivelus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. $5.7^0/_{00}$	im j. P. $3.5^0/_{00}$	im j. P. 0
113	*C. cinnabarinus* Fr.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. $3^0/_{00}$	im fr. P. vorh.
114	*C. azureus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $4.3^0/_{00}$	im j. P. 0
115	*C. Bulliardi* Pers.	derselbe 1892	im a. P. 0	im a. P. $1.5^0/_{00}$	im a. P. wenig
116	*C. albo-violaceus* Pers.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $6^0/_{00}$	im j. P. Spur
117	*C. violaceus* L.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $4.7^0/_{00}$	im j. P. wenig
118	*C. delibutus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $3.7^0/_{00}$	im j. P. 0
119	*C. collinitus* Pers.	derselbe 1892	im j. P. $10.6^0/_{00}$	im j. P. Spur	im j. P. 0
120	*C. cristallinus* Fr.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. $6^0/_{00}$	im fr. P. vorh.
121	*C. fulmineus* Fr.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im j. P. $6.5^0/_{00}$	im j. P. 0
122	*C. fulgens* (Alb. et Schw.)	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $13.2^0/_{00}$	im j. P. wenig
123	*C. purpurascens* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $8.7^0/_{00}$	im j. P. 0
124	*C. calochrous* Pers.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $14.2^0/_{00}$	im j. P. 0
125	*C. infractus* Pers.	derselbe 1892	im j. P. $1.1^0/_{00}$	im j. P. $1.4^0/_{00}$	im j. P. vorh.
			im a. P. $0.4^0/_{00}$	im a. P. Spur	im a. P. reichlich
126	*C. varius* Schaeff.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $7.1^0/_{00}$	im j. P. 0
127	*C. triumphans* Fr.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $4.3^0/_{00}$	im j. P. 0
128	*Paxillus involutus* Batsch.	Zopf 1890	vorh.		
		Bourquelot 1892	im j. P. $10.3^0/_{00}$	im j. P. 0	im j. P. 0
			im g. P. $9.1^0/_0$	im g. P. 0	im g. P. reichlich
129	*P. atromentosus* Batsch.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. $2^0/_{00}$	im j. P. $0.33^0/_{00}$
		derselbe 1889	im g. P. $1.36^0/_0$	im g. P. 0	im g. P. $1^0/_0$
130	*Claudopus variabilis* Pers.	derselbe 1891	im fr. P. 0	im fr. P. $8.45^0/_{00}$	im fr. P. 0

	Name des Pilzes	Beobachter und Jahr der Entdeckung	Mannit	Mykose (Trehalose)	Traubenzucker (bzw. direkt reduzierender Zucker)
131	*Pholiota adiposa* Fr.	Bourquelot 1890	im j. P. 0 im a. P. 0	im j. P. vorh. im a. P. $2\,^0/_{00}$	im j. P. 0 im a. P. $0.18\,^0/_{00}$
132	*Ph. spectabilis* Fr.	derselbe 1890	im j. P. 0	im j. P. $6.9\,^0/_{00}$	
133	*Ph. radicosa* Bull.	derselbe 1890	im j. P. 0 im a. P. $5.3\,^0/_{00}$	im j. P. $7.8\,^0/_{00}$ im a. P. 0	im j. P. $0.25\,^0/_{00}$ im a. P. $0.38\,^0/_0$
134	*Ph. caperata* Pers.	derselbe 1890	im j. P. 0	im j. P. $3.1\,^0/_{00}$	
135	*Ph. mutabilis* Schaeff.	derselbe 1891	im j. u. a. P. 0	im j. u. a. P. vorh.	
136	*Ph. crebia* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	
137	*Ph. togularis* Bull.	derselbe 1891	im j. P. Spur	im j. P. vorh.	
138	*Ph. squarrosa* Müller	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $3.4\,^0/_{00}$	im j. P. sehr wenig
139	*Ph. destruens* Brond.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $2.2\,^0/_{00}$	im j. P. reichlich
140	*Hebeloma elatum* Batsch.	derselbe 1889	im g. P. 0	im g. P. $2.8\,^0/_0$	im g. P. sehr wenig
141	*H. sinapizans* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. $6.4\,^0/_{00}$	im j. P. 0
142	*H. crustuliniforme* Bull.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. $3.45\,^0/_{00}$	im j. P. Spur
143	*H. longicaudum* Pers.	derselbe 1892	im j. u. a. P. 0	im fr. P. $1.6\,^0/_{00}$	im fr. P. reichlich
144	*H. sacchariolens* Quel.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. $2.1\,^0/_{00}$	im j. P. 0
145	*Flammula alnicola* Fr.	derselbe 1891	im fr. P. 0	im fr. P. $4.8\,^0/_{00}$	im fr. P. sehr wenig
146	*F. gummosa* Lasch.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. $3.2\,^0/_{00}$	im fr. P. Spur
147	*Gomphidius viscidus* L.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. $2\,^0/_{00}$	im fr. P. wenig
148	*Stropharia aeruginosa* Curt.	derselbe 1891	im fr. P. 0	im fr. P. $2.25\,^0/_{00}$	im fr. P. reichlich
149	*Psalliota arvensis* Schaeff.	derselbe 1891	im j. P. $4.3\,^0/_{00}$	im j. P. 0	im j. P. 0
150	*Ps. silvicola* Vittad.	derselbe 1891 derselbe 1892	im j. P. $7.75\,^0/_{00}$ im j. P. $5\,^0/_{00}$	im j. P. 0 im j. P. 0	 im j. P. 0
151	*Ps. campestris* L.	Gobley 1856 Lefort 1856 König Boudier 1867 Müntz 1873	vorh. vorh. im g. P. $4.17\,^0/_0$ reichlich vorh.		

152	*Hypholoma fasciculare* Huds. . . .	Bourquelot 1890	im j. P. 0	im j. P. 4.1 $^0/_{00}$	im j. P. 0.63 $^0/_{00}$
			im a. P. 0	im a. P. 0	im a. P. 2.4 $^0/_{00}$
			im g. P. 0.5 $^0/_0$		
153	*H. sublateritium* Fries. Die Identität des *Agaricus subl.*, welchen Müntz untersucht hat, mit vorliegender Spezies ist nicht ganz sicher.	Müntz 1873	vorh.	vorh.	
		Bourquelot 1890	im j. P. 0	im j. P. 4.2 $^0/_{00}$	im j. P. 0.13 $^0/_{00}$
			im g. P. 1.1 $^0/_0$	im g. P. 3.5 $^0/_0$	
154	*H. elaeodes* Paul.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 2.4 $^0/_{00}$	im j. P. 0
155	*H. capnoides* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 2.9 $^0/_{00}$	im j. P. wenig
156	*H. lacrymabundum* Fr.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	
157	*H. appendiculatum* Bull.	derselbe 1892	im j. P. 0	im j. P. 4.8 $^0/_{00}$	im j. P. 0
158	*H. leucotephrum* Berk. et Br.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. 1.8 $^0/_{00}$	im fr. P. vorh.
159	*Bolbitius hydrophilus* Bull.	derselbe 1889	im j. P. 0	im j. P. 6.3 $^0/_{00}$	
160	*Coprinus micaceus* Bull.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 9.3 $^0/_{00}$	im j. P. vorh.
161	*C. atramentarius* Bull.	Braconnot 1811	vorh.		
		Bourquelot 1890	im j. P 0	im j. P. 3.5 $^0/_{00}$	
162	*Agaricus Eryngii* DC.	Müntz 1873	vorh.	vorh.	
163	*Cantharellus cibarius* Fr.	Braconnot 1811	vorh.		
		Liebig u. Pelouze 1836	vorh.		
		Bourquelot 1890	im g. P. 1.4 $^0/_0$		im g. P. reichlich
		Margewicz 1885	im g. P. 12.1—13.1 $^0/_0$		im g. P. 4 $^0/_0$
164	*C. tubaeformis* Bull.	Bourquelot 1890	im j. P. 15.3 $^0/_{00}$		im j. P. vorh.
165	*Boletus scaber* Bull.	Margewicz 1885	im g. P. 9.8—12.7 $^0/_0$		im g. P. 2.5—3.3 $^0/_0$
		Bourquelot 1889	im j. P. wenig	im j. P. 4 $^0/_{00}$	im j. P. Spur
		Euler 1906	vorh.	im fr. P. vorh.	
			im a. P. vorh.	im a. P. Spur	im a. P. vorh.
166	*B. aurantiacus* Bull.	Margewicz 1885	im g. P. 11.7—12.6 $^0/_0$		im g. P. 0.5—1 $^0/_0$
		Bourquelot 1886	im j. P. Spur	im j. P. 7.2 $^0/_{00}$	im j. P. 0
			im a. P. vorh.	im a. P. vorh.	
			im g. P. 8 $^0/_0$	im g. P. 0	im g. P. reichlich
167	*B. versipellis* Fr.	derselbe 1889	im j. P. 0	im j. P. 4.1 $^0/_{00}$	im j. P. vorh.
168	*B. erythropus* Pers.	derselbe 1889	im j. P. Spur	im j. P. vorh.	
			im a. P. 2.6 $^0/_{00}$	im a. P. 1.3 $^0/_{00}$	im a. P. vorh.
169	*B. luridus* Schaeff.	derselbe 1889	im a. P. 4 $^0/_{00}$		im a. P. reichlich
		Böhm 1885	vorh.		

	Name des Pilzes	Beobachter und Jahr der Entdeckung	Mannit	Mykose (Trehalose)	Traubenzucker (bzw. direkt reduzierender Zucker)
170	*Boletus edulis* Bull.	Boudier 1866		im fr. P. vorh.	im fr. P. vorh.
		Margewicz 1885	im g. P. 12.7—14.1 %		im g. P. 1—2 %
		Bourquelot 1889	im j. P. 0	im j. P. 2.7 ‰	im j. P. 0.26 ‰
			im a. P. 0	im a. P. 2.5 ‰	im a. P. reichlich
171	*B. calopus* Fr.	derselbe 1890	im a. P. 8.1 ‰	im a. P. 0	
172	*B. subtomentosus* L.	Margewicz 1885	im g. P. 10.9—12.9 %		im g. P. 0.5—1.1 %
		Bourquelot 1890	im a. P. vorh.		im a. P. vorh.
173	*B. variegatus* Sw.	derselbe 1890	im fr. P. 2.2 ‰	im fr. P. vorh.	
174	*B. badius* Fr.	derselbe 1889	im a. P. 1 ‰	im a. P. vorh.	im a. P. Spur
175	*B. luteus* L.	Margewicz 1885	im g. P. 15.5—16.9 %		im g. P. 0.2—0.9 %
176	*B. extensus*	Müntz 1876			im fr. P. 0.87 %
177	*B. bovinus* L.	Bourquelot 1890	im a. P. vorh.	im j. P. vorh.	
				im a. P. vorh.	im a. P. wenig
178	*B. tesselatus* Gil.	derselbe 1890		im j. P. vorh.	
179	*B. cyanescens* Bull.	derselbe 1892	im j. P. 4 ‰	im j. P. 0	im j. P. 0
180	*B. pachypus* Fr.	derselbe 1891	im a. P. 7.7 ‰	im a. P. 0	im a. P. reichlich
181	*B. appendiculatus* Schaeff.	derselbe 1892	im j. P. Spur	im j. P. 7.5 ‰	im j. P. sehr wenig
			im a. P. 10 ‰	im a. P. 12.4 ‰	im a. P. reichlich
182	*B. pruinatus* Fr.	derselbe 1892	im j. P. Spur	im j. P. 4.2 ‰	im j. P. wenig
183	*B. chrysenteron* Bull.	derselbe 1892	im a. P. 2.7 ‰	im a. P. 0	im a. P. 0
184	*B. lanatus* Rostk.	derselbe 1892	im a. P. 0	im a. P. vorh.	im a. P. Spur
185	*Polyporus frondosus* Flor.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. 4.4 ‰	im fr. P. wenig
186	*P. squamosus* Huds.	Braconnot 1811	vorh.		
		Bourquelot 1891	im fr. P. 0	im fr. P. 3 ‰	im fr. P. reichlich
187	*Polyporus cervinus* (?)	Böttger	vorh.		
188	*P. Ptychogaster* Ludwig	Bourquelot 1892	Spur	vorh.	
189	*P. officinalis* Fr.	Müntz 1873	vorh.		
		Schmieder 1886			vorh.

190	*Fistulina hepatica* Huds.	Bourquelot 1892	im j. P. 0	im j. P. wenig	im j. P. Spur
191	*Hydnum repandum* L.	Braconnot 1811	vorh.		
		Bourquelot 1890	im fr. P. 16.85 ‰ im g. P. 7 %	im fr. P. 3.6 ‰ im g. P. 0	im fr. P. vorh. im g. P. reichlich
192	*H. squamosum* Schaeff.	derselbe 1890	im a. P. 15.4 ‰		
193	*H. hybridum* Bull.	Braconnot 1811	vorh.		
194	*H. ferrugineum* Fr.	Zopf 1890	vorh.		
195	*Coryne sarcoides* Jacq.	Bourquelot 1891	im j. P. 0	im j. P. 3.8 ‰	im j. P. 0
196	*Auricularia sambucina* Mart. . . .	Ludwig 1869		vorh.	
		Bourquelot 1892	im fr. P. 0	im fr. P. vorh.	
197	*A. mesenterica* Dicks.	derselbe 1892	im fr. P. 0	im fr. P. vorh.	
198	*Clavaria flava* Fr.	Riegel 1844	vorh.		
		König	im g. P. 6.13 %		
199	*Cl. coralloides* L.	Liebig u. Pelouze 1836	vorh.		
200	*Cl. pistillaris* L.	Bourquelot 1890	im a. P. 11.1 ‰		im a. P. reichlich
201	*Cl. formosa* Pers.	derselbe 1890	im j. P. 11.5 ‰	im j. P. 0	im j. P. Spur
202	*Phallus caninus* Huds.	Morini 1887		vorh. (?)	vorh.
203	*Clathrus cancellatus* L.	derselbe 1887		vorh.	Lävulose
204	*Phallus impudicus* L.	Braconnot 1811	vorh.		
		Rathay u. Haas 1883			Glukose und Lävulose
205	*Scleroderma vulgare* Fr.	Bourquelot 1891	im j. P. 6.85 ‰		im j. P. 0
206	*S. verrucosum* Bull.	derselbe 1891	im fr. P. 2—7 ‰ im g. P. 1.1 %	im fr. P. 0 im g. P. 0	im fr. P. 0 im g. P. 0.11 %
207	*Lycoperdon pusillum* Batsch.	Müntz 1883	vorh.	vorh.	
208	*L. Bovista* L.	Bourquelot 1890		im fr. P. vorh.	
209	*L. gemmatum* Batsch.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. vorh.	im j. P. Spur
210	*L. pyriforme* Schaeff.	derselbe 1891	im j. P. 0	im j. P. 7.5 ‰	im j. P. 0
211	*Geaster rufescens* Pers.	derselbe 1892	im a. P. vorh.	im a. P. 0	
212	*Tuber cibarium* Sibth.	Lefort 1857	vorh.		
213	*Elaphomyces granulatus* Fr.	Bissinger 1833	vorh.		
		Bourquelot 1891	im a. P. 19.8 ‰	im a. P. 0	im a. P. wenig
		Ludwig u. Busse 1869	vorh.		vorh.
214	*E. Leveillei* Tul.	Bourquelot 1891	im fr. P. 15.2 ‰	im fr. P. 0	im fr. P. vorh.

	Name des Pilzes	Beobachter und Jahr der Entdeckung	Mannit	Mykose (Trehalose)	Traubenzucker (bzw. direkt reduzierender Zucker)
215	*Elaphomyces variegatus* Vittad. . . .	Bourquelot 1891	im fr. P. 11.3‰	im fr. P. 0	im fr. P. reichlich
216	*E. asperulus* Vittad.	derselbe 1891	im fr. P. 12.5‰	im fr. P. 0	im fr. P. 0
217	*E. echinatus* Vittad.	derselbe 1891	im fr. P. vorh.	im fr. P. 0	
218	*Rhizopogon luteolus* Fr.	derselbe 1890	im fr. P. 4.6‰	im fr. P. 0	im fr. P. wenig
219	*Morchella semilibra* DC.	derselbe 1891	im fr. P. 4.8‰		im fr. P. sehr wenig
220	*M. conica* Pers.	König Kohlrausch 1867	im fr. P. 0.96% im g. P. 9.65%		 im g. P. 0.48%
221	*M. esculenta* Pers.	König Kohlrausch 1867	im fr. P. 0.61% im g. P. 6.15%		 im g. P. 1.01%
222	*Helvella esculenta* Pers.	König Kohlrausch 1867	im fr. 0.65% im g. P. 5.59%		 im g. P. 0.94%
223	*Bulgaria inquinans* Pers.	Bourquelot 1890	im j. P. 3.2‰		im j. P. vorh.
224	*Acetabula vulgaris* Fr.	derselbe 1901	im j. P. 13.07‰ im a. P. 10.2‰	im j. P. 0	im j. u. a. P. 0
225	*Peziza ochracea* Bond.	derselbe 1891	im fr. P. 11.6‰	im fr. P. 0	im fr. P. sehr wenig
226	*P. venosa* Pers.	derselbe 1891	im fr. P. 4.8‰	im fr. P. 0	im fr. P. sehr wenig
227	*P. badia* Pers.	derselbe 1891	im fr. P. 1.4‰	im fr. P. 0	im fr. P. 0
228	*P. onotica* Pers.	derselbe 1892	im fr. P. 6.4‰	im fr. P. 0	im fr. P. 0
229	*P. nigra* Bull.	Braconnot 1811	vorh.		
230	*Sclerotinia tuberosa* Hedw.	Bourquelot 1892	Sklerotium im Winter 4.3‰ Sklerotium wachsend 8.0‰ Becher u. Stiel 7.9‰	dasselbe 0 dasselbe 2.6‰ dieselben, Spuren	 dasselbe Spur dieselben 0
231	*Xylaria polymorpha* Pers.	derselbe 1891	im j. P. 11.07‰ im a. P. 20.2‰ im g. P. 2.80%	im j., a. u. g. P. 0	im j., a. u. g. P. 0
232	*Claviceps purpurea* Tul.	Wiggers 1832 Mischerlich 1858 Bourquelot 1891	 vorh. im g. P. Spur	1.5% vorh. 1‰ im g. P. 10.3‰	
233	*Aethalium septicum* Link.	Müntz 1874 Gérard 1892		vorh. vorh.	

den jungen Pilzen gar nicht oder nur in sehr kleiner Menge vor und entsteht, wie bereits erwähnt, durch den Abbau der Trehalose. In vorgeschrittenen Pilzindividuen sowie in getrockneten Pilzen ist sie mehr oder weniger reichlich zu finden.

Der Mannit bildet sich nach der Ansicht Bourquelots durch einen Reduktionsprozeß aus dem Traubenzucker. Diese Ansicht ist vorläufig hypothetisch, erklärt aber die Art und Weise des Vorkommens des Mannits in zufriedenstellender Weise. Ist die Wasserstoff liefernde Reaktion schon in Tätigkeit, wenn sich die ersten Spuren der Mykose bilden, so können zwei Fälle eintreten. Entweder reicht sie zur Reduktion des gesamten Zuckers aus, dann findet man bloß Mannit; oder nicht, dann findet man Mykose und Mannit oder auch noch außerdem Traubenzucker. Wenn aber die Reduktionsprozesse erst in späteren Entwicklungsstadien des Pilzes auftreten, so zeigt sich zunächst Mykose allein, später Mykose, Glykose und Mannit und schließlich bloß die beiden letzteren. Es ist interessant, daß die eine oder andere Art des Umwandlungsvorganges sehr häufig bei den Spezies derselben Gattung analog verläuft. Man betrachte in der Tabelle z. B. die Gattungen: *Polyporus*, *Panus*, *Lentinus*, *Cortinarius*, *Coprinus*, *Hypholoma*, *Flammula*, *Hebeloma*, *Pholiota*, *Pleurotus*, *Lycoperdon*, *Russula*, *Lactarius*, *Psalliota*, *Lepiota* und *Peziza*.

Wir wollen nun noch einen Blick werfen auf die Verhältnisse, welche bezüglich des Vorkommens der genannten drei Körper in den verschiedenen Teilen der Fruchtkörper obwalten, weil sich auch hier eine gewisse Gesetzmäßigkeit ergeben hat. Schon Margewicz[1]) hat in mehreren Pilzarten den Glykose- und Mannitgehalt im Stiel (Fuß) und im Hut des Pilzes getrennt bestimmt (s. die Tabelle XXIII). Aber nur in drei Fällen hat er auch die beiden Körper im Hymenium bestimmt.

Er fand Folgendes:

Tabelle VII.

	Trockensubstanz in % des Lebendgewichtes			Mannit in % der Trockensubstanz			Glukose in % der Trockensubstanz		
	Stiel	Hut	Hymenium	Stiel	Hut	Hymenium	Stiel	Hut	Hymenium
Boletus scaber Bull.	11.31	12.07	13.45	9.85	10.71	11.46	2.46	1.13	1.90
B. aurantiacus Sch.	12.48	12.22	14.51	12.75	9.93	15.85	0.98	0.99	0.71
B. edulis Bull. . . .	12.98	12.34	11.83	12.71	7.14	10.16	0.98	1.71	2.01

1) Russ. Dissertation, St. Petersburg 1883.

Die Ziffern sind aber nicht völlig vergleichbar, weil die Analysen nicht mit demselben Material ausgeführt wurden; außerdem wurde mit getrockneten Pilzen gearbeitet, so daß die Analysen nach dem oben Gesagten nur auf die Zusammensetzung der trockenen, nicht aber der frischen Pilze ein Licht werfen.

Bourquelot[1]) studierte deshalb die Verteilung der Zuckerstoffe in lebenden Pilzen. Er kocht dieselben mit 90 %igem Alkohol völlig aus, verdampft den Alkohol, versetzt den Rückstand mit 90 %igem Alkohol, filtriert und dampft das Filtrat zur Kristallisation ein. Wenn dieselbe vollständig ist, filtriert man, wäscht mit wenig 90 %igem Alkohol, trocknet und wägt. Enthält diese Kristallisation Mannit und Mykose, so bestimmt man das spezifische Drehungsvermögen der Mischung und berechnet daraus die Menge der Mykose, da Mannit optisch nicht aktiv ist. Das Filtrat von der obigen Kristallisation wird mit Bleizucker gereinigt und der Traubenzucker mit Fehlingscher Lösung bestimmt. Bourquelot fand:

Boletus aurantiacus Sch. Junge Pilze, 2—3 Stunden nach dem Einsammeln analysiert.

Tabelle VIII.

	Mykose	Mannit	Glykose
	in ‰ des Lebendgewichtes		
Fuß	5.77	6.29	0.31
Hut	4.06	3.97	0.37
Hymenium	0	0	0

Boletus edulis Bull. Herangewachsene Individuen, 2—3 Stunden nach dem Einsammeln analysiert.

Tabelle IX.

	Mykose	Mannit	Glykose
	in ‰ des Lebendgewichtes		
Fuß	24.5	0	0.77
Hut	13.8	0	0.74
Hymenium	0	0	0

1) Bull. de la société mycologique de France VIII, S. 13 (1892).

Aus diesen Analysen geht hervor, daß der Stiel des Pilzkörpers derjenige Teil ist, in welchem sich die Zuckerstoffe bilden oder wenigstens anreichern, daß der Hut auch, aber merklich weniger davon führt, und daß das Hymenium die Stelle ist, wo die erwähnten Körper bei der Bildung der Sporen verbraucht werden. Aus dieser Verteilung der Zuckerstoffe geht hervor, daß die alte Regel, bei Zubereitung der Pilze die Röhrenschicht zu beseitigen, ihre Berechtigung hat, ebenso wie es erklärlich wird, daß die Larven der Hymenopteren, welche in den Pilzen leben, vorzugsweise im Stiel, weniger im Hut und fast nie im Hymenium vorkommen.

Bourquelot[1]) hat nun auf Grund dieser Erfahrung, daß die Trehalose hauptsächlich in den vegetativen Teilen und nicht in den reproduktiven vorkommt, Untersuchungen darüber angestellt, ob ihr Erscheinen mit der Ausbildung der Reproduktionsorgane zeitlich zusammenfällt und dabei Folgendes gefunden:

Tabelle X.

	Mykose ‰	Mannit ‰	Glykose ‰
1) *Sclerotinia tuberosa* Hedw.			
Sklerotium während der Winterruhe	0	4.3	0
Sklerotium zur Zeit der Fruktifikation	2.6	8.0	Spur
die daraus gebildeten Fruchtkörper	Spur	7.9	0
2) *Phallus impudicus* L.			
ganz jung, vor dem Zerreißen der Volva . . .	Spur	0.6	0.4
6—8 Stunden nach dem Zersprengen der Volva	2.3	1.1	9.8
28—36 Stunden nach dem Zersprengen der Volva	1.0	1.2	9.6
alt, nach der Zerstreuung der Sporen	0	2.1	7.7
3) *Boletus satanas* Lenz.			
sehr jung	0	0	0
herangewachsen	2.8	2.6	0.83

Es zeigt sich also, daß die Trehalose (Mykose) erscheint, unmittelbar bevor die Bildung der Sporen beginnt. Allerdings ist zu bemerken, daß sich in vielen Fällen (siehe die Tabelle VI) die Mykose schon in sehr jungen Individuen vorfindet, ja daß es zur Gewinnung derselben geradezu nötig ist, möglichst wenig entwickelte Pilze zu nehmen (z. B. *Hypholoma*, *Cortinarius*, *Pholiota* usw.). Jedoch findet bei diesen Spezies schon sehr frühzeitig die Sporenbildung statt. Auch bei Schimmelpilzen (*Asper-*

1) Bull. de la société mycologique de France IX, S. 11 (1893).

gillus niger van Tiegh.) geht die Trehalosebildung der Fruktifikation voraus. Bei solchen Pilzen, welche Dauerformen ausbilden, scheinen die Verhältnisse komplizierter zu sein. Bei der oben genannten *Sclerotinia* zeigen sich zwar die gleichen Verhältnisse wie bei den erwähnten schnell vergänglichen Spezies, aber beim Mutterkorn findet sich die Trehalose bekanntlich schon im Ruhezustande während des Winters.

Die Trehalose scheint aus dextrinartigen Kohlehydraten hervorzugehen. Bourquelot schließt dies daraus, daß das stramme, kompakte Gewebe ganz junger Individuen von *Boletus satanas* Lenz. mit Jodlösung deutliche Braunfärbung gibt, während das lockere Gewebe ausgewachsener Individuen diese Reaktion nicht mehr zeigt.

Schließlich sei bemerkt, daß in einigen wenigen Spezies die Trehalose während des Trocknens nicht verschwindet und daher auch aus getrocknetem Material gewonnen werden kann. Es sind dies nach Bourquelot[1]): *Hebeloma elatum* Batsch., *Hypholoma sublateritium* Fr., *Boletus edulis* Bull. und *Claviceps purpurea* Tul. (siehe Tabelle VI).

Amorphe Kohlehydrate sind in den höheren Pilzen reichlich vorhanden und seit langem bekannt. Doch sind unsere Kenntnisse bis heute höchst unvollständig und ungenau, weil die Isolierung und Reindarstellung dieser Körper häufig fast unüberwindliche Schwierigkeiten bietet.

Was zunächst die löslichen Kohlehydrate betrifft, so ist eine ziemliche Anzahl derselben beschrieben worden; vor allem muß erwähnt werden, daß die Stärke, welche wohl in allen chlorophyllführenden Pflanzen vorkommt, bei den Pilzen fehlt. Zwar sind einige Angaben in der Literatur vorhanden, welche sich auf das angebliche Vorkommen von Stärke in den Pilzen beziehen, aber völlig sichergestellt scheint diese Tatsache nicht zu sein. So soll Stärke in den Sporenschläuchen mancher Ascomyceten[2]) vorkommen, ferner nach Belzung[3]) im Sklerotium des Mutterkornes zur Zeit der Keimung und nach Rolland[4]) in einer kleinen Agarizinee, der *Mycena tenerrima*, endlich nach Bourquelot[5]) im *Boletus pachypus* Fr. Im Mutterkorn findet sich die Stärke in Form von Körnern in allen andern genannten Spezies jedoch gleichmäßig verteilt im Zellinhalt. Sie ist jedoch — wenigstens im *Boletus pachypus* Fr. — nicht im gelösten Zustand vorhanden, da der ausgepreßte und filtrierte Saft nichts davon enthält. Der Nachweis geschah in allen Fällen durch

---

1) Bull. de la société chimique de Paris 1894.

2) Coemans, Bull. de la société botanique de Belgique (1862) S. 78; Saccardo, Sylloge fungorum 1. Bd., S. 725; 3. Bd., S. 218; Boudier, Classification des *Discomycètes charnus*, Bull. de la société mycologique de France I. Bd., S. 194 (1885).

3) Recherches sur l'ergot de seigle S. 22.

4) Bull. de la société mycologique de France III. Bd., S. 134 (1887).

5) Ebenda VII. Bd., S. 155 (1891).

die Jodreaktion. Bourquelot hat übrigens den *Boletus pachypus* mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtriert und durch Zusatz des zwei- bis dreifachen Volumens 95 %igen Alkohols die Stärke gefällt. Das Produkt wurde gewaschen und neuerdings in Wasser gelöst. Die Lösung gibt mit Jod Blaufärbung und läßt sich mit Diastase langsam verzuckern (Reaktion mit Fehlingscher Lösung). Eine ganze Anzahl anderer *Boletus*-Arten enthält keine Stärke (*B. castaneus* Bull., *versipellis* Fr., *tesselatus* Gill., *flavus* With., *subtomentosus* L., *chrysenteron* Bull., *piperatus* Bull., *badius* Fr., *lanatus* Rostk.). Einige *Boletus*-Arten geben am Basalteil des Stieles mit Jodlösung eine Braunfärbung (*B. felleus* Bull., *scaber* Fr., *edulis* Bull., *satanas* Lenz.). Beim Mutterkorn ist das Vorhandensein der Stärke aus dem Umstande erklärlich, daß das ganze Sklerotium aus dem stärkemehlreichen Roggenkorn hervorgegangen ist, bei den anderen Pilzen werden wohl noch weitere bestätigende Untersuchungen nötig sein.

Das Glykogen $C_6H_{10}O_5$, sonst nur als Produkt des tierischen Stoffwechsels bekannt, kommt nach Errera[1]) ziemlich verbreitet in Pilzen vor und wird wohl als Reservesubstanz die Stelle der Stärke vertreten. Errera fand den Körper in Mucorineen, in Schlauchpilzen nach der Sporenbildung (Epiplasma de Barys[2]), besonders in den Schläuchen der Trüffeln und Becherpilze z. B., in *Peziza convexula* Pers. und *vesiculosa* Bull., *melaena*, *Acetabulum* L., *Helvella esculenta* Pers., *elastica* Bull., *Morchella esculenta* Pers., *Phycomyces nitens* Ag., ferner in der Bierhefe und in zahlreichen Basidiomyceten. Doch geschah der Nachweis meist nur auf mikrochemischem Wege. Wenn nämlich Glykogen vorhanden ist, so erscheint der Inhalt der Zelle als eine halbflüssige, weißliche, stark lichtbrechende, opalisierende, beim Zerdrücken der Zelle im Wasser des Objektträgers leicht lösliche Masse, welche durch Jod eine braunrote, beim Erwärmen auf 50—60° verschwindende und beim Erkalten wieder auftretende Färbung annimmt. Makrochemisch ist das Glykogen bisher nur bei *Clitocybe nebularis* Pers. und *Phallus impudicus* L. nachgewiesen worden. Wahrscheinlich ist es nach den Versuchen von Bourquelot[3]) auch im Stiel von *Boletus felleus* Bull., *scaber* Fr., *edulis* Bull. und *satanas* Lenz. vorhanden. Viel früher schon hat Kühne[4]) den Körper im *Aethalium septicum*[5]) gefunden und seine Identität mit

1) L'épiplasme des Ascomycètes et le glycogène des végéteux, These Bruxelles 1882. Ferner Bull. de l'academie royale de Belgique 3. Série Bd. 8 (1884) u. Bd. 37 (1885); Comptes rendus 101, S. 253 (1885) und ebenda S. 391.

2) Vergleichende Morphologie und Biologie der Pilze S. 83 (1884).

3) Bull. de la société mycologique de France 7. Bd., S. 157 (1891).

4) Lehrbuch der physiolog. Chemie 1868, S. 334.

5) Nach Reinke (Untersuchungen aus dem botan. Laboratorium der Universität Göttingen 1881, S. 54) enthält der Pilz 4.75 % auf Trockensubstanz gerechnet.

dem tierischen Glykogen durch mehrere Reaktionen zu erweisen gesucht. Errera ist der Meinung, daß das Glykogen ganz allgemein in den Pilzen enthalten ist, da es in keiner der untersuchten Gruppen mit Ausnahme der Uredineen fehlte. Doch ist die Zahl der bisher untersuchten Spezies keine allzugroße. Auch ist der Nachweis der Identität mit dem tierischen Glykogen noch kein vollständiger. Das Pilzglykogen bildet opalisierende Lösungen, färbt sich mit Jodlösung braun, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Hefe verzuckert, aber die chemische Zusammensetzung und das optische Drehungsvermögen sind noch nicht bestimmt worden. Die Gewinnung des Glykogens führten Reinke und Rodewald in der Weise aus, daß sie *Aethalium septicum* mit Wasser auskochten, die Lösung mit Alkohol fällten, den Niederschlag wieder in Wasser lösten, mit verdünnter Kalilauge kochten und neuerdings mit Alkohol fällten, worauf die Prozedur wiederholt wurde. Auch stellten sie den Körper nach dem von Brücke[1]) angegebenen Verfahren her. Ob die Methode von Landwehr[2]) für die Gewinnung des Pilzglykogens geeignet ist, wurde bisher noch nicht festgestellt. Clautriau[3]) beseitigt aus dem wässerigen Extrakt Schleim und Farbstoffe durch einen Kalziumphosphatniederschlag, den er durch Zusatz von $CaCl_2$ und Sodalösung erzeugt, und sucht aus dem Filtrat durch einen Eisenhydroxydniederschlag (aus $FeCl_3$ und NH_3) das Glykogen mechanisch mitzureißen.

Die biochemische Bedeutung des Glykogens ist nach Errera die eines Reservestoffes. So zeigt sich z. B., daß junge, unentwickelte Individuen von *Phallus impudicus* L. sehr reich an Glykogen sind, welches nach erfolgter Streckung des Stieles, der sich in wenigen Stunden entwickelt, fast ganz verschwunden ist. Errera nimmt an, daß zur Zeit des Wachstums das Glykogen in Mannit umgewandelt und in dieser Form an die Stellen des Verbrauchs geschafft wird. Bourquelot ist, speziell mit Rücksicht auf die von ihm studierten Vorgänge an *Phallus impudicus* (s. S. 113), der Meinung, daß das erste Abbauprodukt des Glykogens die Mykose ist, welche sich weiterhin in Glykose und Mannit umwandelt. Clautriau[4]) hat denselben Vorgang am selben Pilz studiert wie Bourquelot, ist aber zu abweichenden Zahlen gekommen, welche in der Tabelle XI enthalten sind.

Nach diesen Angaben findet während der Streckung des Pilzes ein fast völliger Verbrauch des Glykogens statt, wobei die Menge der Mykose bedeutend vergrößert wird, ebenso die des Mannits. Nach Bourquelot (Tabelle X) enthält der Pilz vor der Streckung fast keine Trehalose und

1) Wiener Akademieberichte 63, S. 214 (1871).

2) Zeitschr. für physiologische Chemie 8, S. 165 (1884).

3) Etudes chimiques du glycogène chez les champignons, Bruxelles 1895.

4) Les réserves hydrocarbonées des Thallophytes 1899, S. 125.

wenig Mannit, dessen Menge sich auch nicht so stark vermehrt wie nach Clautriaus Angaben. Bei den Ascomyceten steht das Vorkommen des Körpers mit der Sporenbildung in unmittelbarem Zusammenhang, bei *Sclerotinia sclerotiorum* Lib. findet sich Glykogen nur in völlig entwickelten Mycelzellen, während es in den jüngsten, endständigen Zellen fehlt. In den Sporen wird es, soweit bekannt, nicht als Reservesubstanz aufgespeichert. Hingegen sind manche Sklerotien (*Sclerotium stipitatum*, Sklerotium von *Coprinus niveus* Pers.) sehr reich daran. Ferner hat Errera bei der Keimung fetthaltiger Sporen (von Mucorineen) und fetthaltiger Sklerotien (Mutterkorn) das Auftreten von Glykogen beobachtet, so daß dieses vielleicht aus Fetten gebildet wird. Nach Ensch[1]) ist der Körper bei Schleimpilzen sehr verbreitet.

Tabelle XI.

	Zahlen auf Trockensubstanz berechnet	
	vor der Streckung	nach der Streckung
Glykogen	20 %	1.5 %
Mykose.	20.72 %	30.89 %
Mannit	1.07 %	5.07 %
Fett	3.38 %	2.37 %

Dem Glykogen nahe steht das Mykoinulin, welches von Biltz[2]) im *Elaphomyces granulatus* aufgefunden wurde. Er beschreibt es als eine feinkörnige, weiße, geruch- und geschmacklose Masse, welche in 240 Teilen kalten, in 5 Teilen kochenden Wassers löslich ist und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker verwandelt wird. Später haben Ludwig und Busse[3]) den Körper genauer untersucht. Sie fanden ihn nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ zusammengesetzt, sein optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +315^\circ$. Das Kristallwasser entweicht bei 100°. Die wässerige Lösung reagiert neutral, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Gewinnung des Körpers wird die Sporenmasse des Pilzes zuerst mit Äther, dann mit heißem Alkohol ausgezogen und der Rückstand hierauf mit heißem Wasser extrahiert, aus welchem sich beim Erkalten die Substanz ausscheidet (8 % der Sporenmasse). Außerdem fanden die beiden Autoren im gleichen Pilz noch ein zweites Kohlehydrat, welches

1) Botan. Zentralblatt 86, S. 8 (1901).
2) Trommsdorffs Journal XI, S. 3 (1825).
3) Archiv der Pharmazie 139, S. 24 (1869).

sie als Mykodextrin oder Mykogummi bezeichneten. Dasselbe ist ebenfalls rechtsdrehend ($[\alpha]_D = + 120°$). Dasselbe zeigt die Eigentümlichkeit, daß beim jedesmaligen Auflösen in Wasser ein Teil davon ungelöst zurückbleibt.

Inulin selbst soll nach Hackenberger[1]) auch in Pilzen vorkommen, doch dürfte es sich vielleicht um Mykoinulin handeln. Biltz (l. c) hielt auch das letztere für identisch mit Inulin.

Viskosin wurde von Boudier[2]) ein Körper genannt, der aller Wahrscheinlichkeit nach zu den Kohlehydraten oder Pektinkörpern gehört. Er hat ihn besonders aus dem die Hüte mehrerer Pilzspezies überziehenden Schleim dargestellt, indem er denselben von der Pilzoberfläche wegnahm, mit dem gleichen Volumen Wasser mazerierte, aufkochte und nach dem Filtrieren mit dem ein- bis zweifachen Volumen Alkohol niederschlug, worauf sich das Viskosin in Form langer, gallertiger Fäden ausschied. Man reinigt es durch Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Nach dem Trocknen bildet es gelbliche, bis braune Schuppen. Die Lösung ist neutral, nicht fällbar durch Bleizucker, Eisenchlorid, Tannin, wohl aber durch Bleiessig, gibt beim Kochen mit KOH keine Pektinsäure. Mit Äther geschüttelt, gelatiniert die Lösung nur wenig. Boudier fand Viskosin in *Amanita bulbosa* Bull. *Amanita muscaria* L. und reichlich in *Boletus edulis* Bull. Am reinsten soll es aus *Agaricus nigripes* Bull. zu gewinnen sein. Zellner[3]) hat das Viskosin ebenfalls aus dem Fliegenpilz nach Boudiers Verfahren gewonnen, fand aber, daß es durchaus kein chemisches Individuum darstellt, sondern N-haltige Körper und anorganische Substanzen enthält. Eine ähnliche Substanz wird aus dem Safte des Fliegenpilzes durch Fällen mit Bleizuckerlösung gewonnen, doch ließ auch diese sich bisher im reinen Zustande nicht isolieren.

Dem Viskosin nahe verwandt oder mit ihm identisch sind jene Pilzschleime, welche in verschiedenen Gruppen höherer Pilze beobachtet worden sind. Nach de Bary[4]) gehen diese Schleime durch chemische Umwandlung aus den Zellwänden hervor; in manchen Fällen ist dies direkt nachgewiesen z. B. bei *Geaster hygrometricus* L., *Hysterangium clathroides* Fr., *Calocera viscosa* Fr.; in andern Fällen höchst wahrscheinlich, wenn auch die Gallerte als homogene Masse erscheint, und noch nicht die den einzelnen Zellen angehörigen Anteile derselben unterschieden werden können. Nach Zopf[5]) tragen diese Gallertmassen teils

---

1) König, Nahrungs- und Genußmittel 3. Aufl., S. 761.

2) Die Pilze 1867, S. 48.

3) Monatshefte für Chemie 1906, S. 113 ff.

4) de Bary, Morphologie und Biologie der Pilze 1884, S. 13, 14.

5) Die Pilze 1890, S. 99.

den Charakter von schleim-, teils von gummiartigen Substanzen an sich. Sie finden sich in exquisiter Form an den Sporenmembranen vieler Brandpilze (*Ustilago*), mancher Uredineen (*Coleosporium*) im Gewebe vieler Tremellinen (*Tremella*, *Exidia*, *Guepinia*, *Calocera*, *Dacryomyces*), mancher Scheibenpilze (*Leotia*, *Bulgaria*), in der äußeren Fruchtwand zahlreicher Bauchpilze (*Phallus*, *Geaster*, *Sphaerobolus*), in den Schläuchen, Paraphysen und der inneren Perithezienwand vieler Pyrenomyceten (*Chaetomium*) und auf den Hüten und Stielen zahlreicher Hymenomyceten (*Amanita muscaria* L., *Myxacium*, *Gomphidius*, *Mycena*, *Boletus luteus* L., *elegans* Schum. usw.). In chemischer Hinsicht sind diese Körper bisher so gut wie gar nicht untersucht. Winterstein[1]) ist der Meinung, daß das von ihm aus *Boletus edulis* Bull. gewonnene Paradextran einen Bestandteil der gelatinösen Pilzmembranen ausmacht. Die Darstellung geschieht so, daß der feingepulverte Pilz mit Äther, Alkohol und $^1/_2$—1 % iger Kalilauge zur Beseitigung anderer Stoffe extrahiert und einige Stunden mit $2^1/_2$ % iger H_2SO_4 gekocht wird. Die heiße Flüssigkeit wird koliert, eingedampft und die gallertige Substanz mit 90—95 % igem Alkohol gefällt. Sie wird mit verdünntem, dann mit starkem Alkohol und endlich mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet und bildet dann eine weiße bis gelbe, feinfaserige Masse, welche sich langsam in 5 % iger Kalilauge löst. Die Lösungen opalisieren und werden durch Blei-, Zink- und Aluminiumsalze nicht gefällt, wohl aber durch Alkohol. In Kupferoxydammoniak ist die Substanz nicht löslich, verdünnte Schwefelsäure bewirkt erst nach langem Kochen eine Inversion, Jod und H_2SO_4 oder Chlorzinkjod bewirken Gelbfärbung, $KClO_3$ und HCl (vom spezif. Gew. 1.05) und darauffolgender Einwirkung von NH_3 löst die Substanz auf. Die Analyse ergibt im Mittel von zwei Bestimmungen C = 44.56 % und H = 6.94 %, was der Formel $C_6H_{10}O_5$ (C = 44.44 %, H = 6.17 %) ziemlich nahekommt. Bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Traubenzucker, welcher durch die Darstellung des Osazons, durch die Darstellung der Zuckersäure und Analyse des Silbersalzes derselben, sowie durch die Vergärbarkeit mit Hefe identifiziert wurde. Das Drehungsvermögen des Paradextrans konnte wegen der Opaleszenz der Lösungen nicht bestimmt werden. Verwandt scheint das aus *Bulgaria inquinans* L. von Ulander und Tollens[2]) gewonnene Kohlehydrat zu sein. Der Pilz wird zuerst mit kalter K_2CO_3-Lösung und kaltem Wasser digeriert und dann mit Wasser ausgekocht. Die schleimige Lösung wird mit Alkohol gefällt. Die Substanz bildet ein graues Pulver, das bei der Hydrolyse mit 5 % iger Schwefelsäure zunächst Traubenzucker abspaltete.

---

1) Berl. Berichte 26, S. 3098 (1893).

2) Berl. Berichte 39, S. 407 (1906).

Der Rückstand hydrolysierte sich nur schwer mit 8 % iger Schwefelsäure nach 10 stündigem Erhitzen und ergab d-Galaktose und d-Mannose, welche beide durch die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens identifiziert wurden. Außerdem gab der Pilz Furol und Methylfurol (entsprechend 2.35 % Pentosan).

Zu dieser Gruppe von Kohlehydraten gehört vielleicht auch das Skleromucin und die Sklerotinsäure Dragendorffs (siehe das.), obwohl die letztere als stickstoffhaltig angegeben wird. Voswinckel[1]) hat aus dem Mutterkorn einen Körper mit verdünntem Alkali ausgezogen, welcher bei der Hydrolyse Mannose liefert und daher als Mannan betrachtet wird. Voswinckel hält ihn für identisch mit den beiden obengenannten Körpern. Nach Kobert[2]) ist das dextrinartige Kohlehydrat des Mutterkorns optisch inaktiv, wirkt auf alkalische Kupferlösung nicht reduzierend und ist nicht gärungsfähig. Von Didymchlorid wird es in alkalischer Lösung gefällt. Es ist nicht identisch mit jenem Kohlehydrat, welches erhalten wird, wenn die Ergotinsäure (siehe daselbst) hydrolytisch gespalten wird, kann aber durch Kochen mit Säuren in dasselbe übergeführt werden. Der durch Kochen aus diesem und aus Ergotinsäure entstehende Zucker ist nicht mit Mykose identisch. Es scheint, daß im Mutterkorn außer präformierten Kohlehydraten glykosidische Stoffe vorkommen, welche bei der Spaltung zunächst ein dextrinartiges Kohlehydrat und eine N-haltige Base liefern. Dragendorffs Skleromucin und Sklerotinsäure, welche keine chemischen Individuen sind, enthalten vielleicht solche Stoffe; Koberts Ergotinsäure gehört jedenfalls hierher.

Vielleicht gehört auch das Amylomycin aus *Sphaeria Desmazierii*[3]) hierher.

Das Mycetid Boudiers (l. c.) ist eine gummiartige Substanz, welche im Safte vieler Pilze enthalten sein soll. Von den ältern Forschern ist sie als Gummi, Dextrin, Leim usw. bezeichnet worden. Sie wird nach Boudier erhalten, wenn man das Filtrat vom Viskosin (siehe daselbst) zur Sirupdicke eindampft und in das sechs- bis achtfache Volumen Alkohol gießt. Die Substanz bildet dann einen grauen oder bräunlichen Niederschlag oder bei größerer Konzentration pechartige Massen, welche an den Gefäßwänden kleben. Durch Auflösen in möglichst wenig Wasser, wobei mitgefällte Salze ungelöst bleiben, neuerliches Fällen mit Alkohol, Trocknen und Extraktion der getrockneten Masse mit Alkohol und Äther wird die Substanz reiner erhalten. Sie bleibt aber stets braun gefärbt; ihre Lösung ist neutral, fast geschmacklos, fällbar durch Bleizucker, Bleiessig und Tannin; mit Jod tritt keine Färbung ein; mit Äther ge-

1) Pharmazeut. Zentralhalle 32, S. 531; Chem. Zentralblatt 1891, II, S. 766.

2) Chem. Zentralblatt 1885, S. 66.

3) Crié, Comptes rendus 88, S. 759, 985.

schüttelt, gelatiniert sie stark. Nach Zellner[1]) ist das Mycetid durch Bleizucker fällbar, die Fällung ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Es ist auch keine einheitliche, chemische Substanz. Zellner suchte durch systematische Fällung mit neutralem, basischem und ammoniakalischem Bleiazetat die amorphen Kohlehydrate des Fliegenpilzes zu isolieren, was ihm jedoch nicht gelang. Nach Boudier kommt das Mycetid im Fliegenpilz, in *Amanita bulbosa* Bull., *Psalliota campestris* L. und *Boletus edulis* Bull. vor. Sicher finden sich gummiartige Körper ganz allgemein im Safte der höheren Pilze gelöst. Schon Rochleder[2]) gibt das Vorkommen solcher Stoffe unter verschiedenen Namen bei der Besprechung der chemischen Zusammensetzung der Pilze an. Sie können durch Behandlung mit Diastase oder längeres Kochen mit Säure zu reduzierend wirkenden Zuckern abgebaut werden. Zu ihrer Bestimmung kann man so verfahren, daß man in einer gewogenen Menge des Pilzes direkt die Menge der reduzierend wirkenden Stoffe bestimmt und in einer zweiten Portion nach Behandlung mit Diastase oder nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure nochmals die Reduktionswirkung auf Fehlingsche Lösung bestimmt. Strohmer[3]) fand in *Boletus edulis* (den er vorher mehrfach mit kaltem Wasser behandelt hatte, um Zucker und Mannit zu entfernen) durch die Verzuckerung mit Glyzerin-Diastaselösung 24.64 % eines Kohlehydrats (der Formel $C_6H_{10}O_5$) auf Trockensubstanz des Pilzes berechnet, und zwar im Stiel 34.95 %, im Hut 20.2 %. Zellner[4]) erhielt aus dem Fliegenpilz etwa 19 % eines Kohlehydrats (auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ berechnet), welches nach der Verzuckerung mit verdünnter Säure mittels Fehlingscher Lösung quantitativ bestimmt wurde. Natürlich werden durch dies Verfahren verschiedene Kohlehydrate (z. B. auch Hemizellulosen, Glykogen) zusammen bestimmt.

Schließlich seien noch Kohlehydrate erwähnt, welche in Wasser unlöslich, hingegen in verdünnten Alkalien löslich sind. Voswinckel[5]) hat solche »Xylane«[6]), welche bei der Hydrolyse Xylose liefern, in *Cantharellus cibarius* Fr., *Hydnum repandum* L., *Clavaria flava* Fr. und *Botrytis* Pers., *Psalliota campestris* L., *Boletus edulis* Bull. und *granulatus* L., ein »Mannan« im Mutterkorn aufgefunden. Bourquelot[7]) isolierte aus *Lactarius piperatus* Scop. ein Kohlehydrat, indem er den Pilz mit kaltem Wasser und Alkohol von Zuckerstoffen, mit verdünntem

1) Monatshefte für Chemie 1906, S. 114.
2) Phytochemie 1854, S. 247 ff.
3) Archiv für Hygiene V, S. 322 (1886).
4) Monatshefte für Chemie 1906, S. 112.
5) Pharmazeut. Zentralhalle XII, S. 505 (1891).
6) Czapek, Biochemie der Pflanzen I, S. 514 u. 538.
7) Bulletin de la société mycologique de France X, S. 133 (1894).

Ammoniak und Salzsäure von andern Körpern befreite und den Rückstand hierauf mit 5 % Natronlauge längere Zeit (2 Tage) mazerierte. Aus der alkalischen Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure und Alkohol die Substanz gefällt, welche mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Sie bildet eine bräunliche Masse, welche auch in siedendem Wasser nur unvollständig löslich ist. Mit Salzsäure destilliert, liefert sie nur Spuren Furfurol, mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure. Die Hydrolyse mit verdünnter 2 %iger H_2SO_4 im Autoklaven bei 110° während 2 Stunden liefert ein Produkt, das erst nach Monaten teilweise kristallisiert. Die Kristallisation enthält Traubenzucker (nachgewiesen durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens), die Mutterlauge wahrscheinlich Mannose. Bourquelot vermutet, daß die obige Fällung aus einem Dextran, Mannan und einer sehr kleinen Menge Xylan bestehe.

Ähnliche Körper wie die genannten sind auch Pachymose und Paraisodextran. Die Pachymose hat Champion[1]) in dem chinesischen Pilz Fuh-ling (*Pachyma pinctorum* und *P. cocos*)[2]) entdeckt und beschreibt sie als eine in Wasser unlösliche, darin quellende, hingegen in Alkali lösliche Substanz. Die Analyse ergab ihm C = 32.25 %, H = 6.25 % entsprechend der Formel $C_{10}H_{24}O_{14}$; doch fanden die späteren Forscher ganz andere Zahlen. Außer der Pachymose finden sich nach Keller[3]) noch andere Kohlehydrate im selben Pilz vor (Gummi, Pektose, Glykose und Zellulose). Neuerdings hat Winterstein[4]) die Substanz genauer untersucht. Die Darstellung geschah so wie im folgenden beim Paraisodextran angegeben. Die Substanz ist eine weiße, amorphe Masse, welche in Wasser und verdünnten, kalten Säuren unlöslich, in verdünnten Alkalien löslich ist. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch verdünnte Säuren, Alkohol, $CaCl_2$, Na_2HPO_4, Magnesiumphosphat und Salmiak gefällt. Das Drehungsvermögen konnte nicht festgestellt werden, da 4 %ige Lösungen noch keine deutliche Ablenkung zeigen, und konzentriertere zu stark gefärbt sind. In Kupferoxydammoniak ist die Pachymose unlöslich, Schulzes Reagens und darauffolgende Behandlung mit NH_3 bewirken Lösung derselben, ebenso starke Schwefel- und Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure gibt ein explosionsfähiges Produkt. Jod und Schwefelsäure färben die Pachymose gelb. Die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure ergab Traubenzucker, welcher durch die Darstellung der Osazons, Darstellung der Zuckersäure und Analyse ihres Silbersalzes sowie durch die Gärfähigkeit mit Hefe identifiziert wurde. Pellet[5]) gab der Pachymose die

1) Berl. Berichte 5, S. 1057 (1872); Comptes rendus 75, S. 1526.

2) Derselbe ist ein wahrscheinlich zu einem *Polyporus* gehöriges Sklerotium.

3) American journal of pharmacie 1876, S. 553.

4) Berl. Berichte 28, S. 774 (1895).

5) Husemann, Pflanzenstoffe 2. Aufl., I, S. 285.

Formel $C_{30}H_{48}O_{38}$, Winterstein fand im Mittel von zwei Versuchen 41.07 % C und 7.07 % H.

Das Paraisodextran ist dem vorigen Kohlehydrat sehr ähnlich. Winterstein isolierte es aus *Polyporus betulinus* Fr. in ähnlicher Weise wie das Paradextran aus *Boletus edulis* Bull. Der feingepulverte Pilz wird mit sehr verdünntem Ammoniak in der Kälte behandelt, um die Proteinkörper zu beseitigen, der Rückstand längere Zeit mit kalter, 6 % iger Lauge digeriert und die Lösung nach dem Filtrieren durch Glaswolle mit CO_2 oder HCl zersetzt. Die ausgeschiedene Substanz wird sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Sie bildet ein weißes Pulver, welches von Wasser und verdünnten Säuren nicht, hingegen von konzentrierten Säuren und verdünnten Laugen gelöst wird. Die letztgenannten Lösungen werden durch verdünnte Säuren, Natrium- und Ammoniumphosphat gefällt. Das spezifische Drehungsvermögen einer 4 % iger Lösung der Substanz in 5 % iger Lauge ist $[\alpha]_D = + 240^\circ$. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Jod färbt sich die Substanz schön blau. Bei der Hydrolyse entsteht Traubenzucker. Dieselbe wurde hier sowie beim Paradextran und bei der Pachymose ausgeführt, indem 5 g Substanz zuerst in der sieben- bis achtfachen Menge 75 % iger Schwefelsäure gelöst und längere Zeit stehen gelassen wurden, worauf die Flüssigkeit mit 1 Liter Wasser verdünnt und 4 Stunden gekocht wurde. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Ätzbaryt wurde die Lösung zur Sirupdicke eingedampft und mit Alkohol ausgekocht. Die Analyse gibt Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ ($C = 44.44\%$, $H = 6.17\%$) stimmen, nämlich im Mittel: $C = 44.55\%$ und $H = 6.52\%$.

Pilzzellulose (Fungin).

Wenige Pilzstoffe sind wohl so oft und mit so widersprechenden Resultaten untersucht worden wie der Pilzzellstoff, und erst die neuesten Forschungen haben in die Chemie desselben einige Klarheit gebracht.

In einer der ersten Arbeiten, welche überhaupt über die Chemie der Pilze veröffentlicht wurden, bezeichnete Braconnot[1]) den das Zellgewebe der Pilze bildenden Körper als Fungin. Er betrachtete als Fungin den Körper, welchen man erhält, wenn man frische Pilze auspreßt und den Rückstand mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien behandelt. Er arbeitete mit folgenden Spezies: *Volvaria volvacea* Bull., *Cantharellus cibarius* Fr., *Lactarius piperatus* Scop., *Hydnum repandum* L. und *hybridum* L., *Boletus viscidus* (?), *pseudoigniarius* (?), *juglandis* (= *Polyporus squamosus* Fr.), *Reticularia hortensis*, *Phallus impudicus* L., *Peziza nigra* Bull., *Panus stypticus* Bull. und *Mucor septicus*. Er fand, daß die Pilzzellulose Stickstoff enthalte, da bei der trockenen Destillation

1) Annales de chimie 79, S. 256 (1811); 80, S. 872 und 87 S. 257 (1813).

Ammoniak entsteht, und zog den Schluß, daß sie in ihrer Zusammensetzung zwischen der gewöhnlichen Pflanzenzellulose und der tierischen Leimsubstanz in der Mitte stehe.

Vauquelin[1]) hingegen hielt die Pilzzellulose für im wesentlichen mit der gewöhnlichen Zellulose identisch.

Brandes[2]) stellte Fungin aus einigen Spezies der Gattung *Tremella* dar und schloß sich der Ansicht Braconnots an.

Payen[3]) verfuhr, um reines Fungin zu erhalten, etwas umständlicher als Braconnot. Seine Manipulationen waren: Waschen der frischen Pilze mit kaltem Wasser, Auspressen, Trocknen, Pulverisieren, sorgfältiges Auskochen mit Äther, Alkohol, verdünntem Ammoniak, verdünnter Salzsäure und schwacher Pottaschelösung, Behandlung des Rückstandes mit Chlor, Waschen mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther. Der Zellstoff des gewöhnlichen Champignons und des *Polyporus fomentarius* L. ergab, in obiger Weise gereinigt und bei 180° getrocknet, Zahlen, welche übereinstimmen mit der Zusammensetzung der gewöhnlichen Zellulose; Payen fand beim Champignon C = 44.52 % und H = 6.67 %, bei *Polyporus* C = 43.40 % und H = 6.11 %. Payen schloß daraus, daß nur mangelhafte Reinheit des Fungins die Ursache der vermeintlichen Verschiedenheit von der gewöhnlichen Zellulose bilde, und diese Ansicht schien durch mehrere der folgenden Untersuchungen bestätigt zu werden. So fand Fromberg[4]) im *Agaricus albus* (= *Polyporus officinalis* Fr.) ein Fungin der Zusammensetzung C = 45.57 % und H = 6.29 %; Schloßberger und Döpping[5]) erhielten bei der Analyse des Zellstoffs von *Polyporus fomentarius* L. C = 45.37 %, H = 6.82 %, bei *Daedalea quercina* Pers. C = 45.52 %, H = 6.31 % und bei *Polyporus destructor* Fr. C = 43.91 %, H = 6.66 %. Auch Gobley[6]) und Lefort[7]) wiederholten beim Champignon die Analyse der Gerüstsubstanz und erhielten ähnliche Resultate wie Payen. Etwas später analysierte Kaiser[8]) das Fungin des Fliegenpilzes und erhielt ebenfalls ähnliche Zahlen, nämlich C = 44.79 %, H = 6.37 %. Dem gegenüber betonte Fremy[9]), daß die Pilzzellulose in Schweizerschem Reagens

---

1) Annales de chimie 85, S. 5.

2) Berzelius' Lehrbuch 7, S. 261.

3) Annales des sciences naturelles 11, S. 21 u. 27 (1839) und 14. Bd., S. 73 (1840).

4) Annalen der Chemie und Pharmazie 48, S. 353 (1843).

5) Annalen der Chemie und Pharmazie 52, S. 106 (1844).

6) Journal de chimie et pharmacie 29, S. 81 (1856).

7) Journal de chimie et pharmacie 29, S. 199 (1856).

8) Dissertation, Göttingen 1862.

9) Comptes rendus 48, S. 202, 275, 325, 360, 667 u. 862 (1859).

(Kupferoxydammoniak) im Gegensatz zur wirklichen Zellulose unlöslich sei und erst nach längerer Behandlung mit konzentrierter Salzsäure darin teilweise löslich werde. Er schlug für sie den Namen Metazellulose vor. Löst man die Substanz durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure, so läßt sie sich aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser nicht ausfällen. Konzentrierte Kalilauge löst nicht. Fleury[1]) bestätigte bei Untersuchung des *Polyporus officinalis* Fr. die Angaben Fremys. Dem gegenüber behauptete Payen[2]), daß die Abweichungen in den Eigenschaften bloß auf die Inkrustationen und besondere Struktur der Pilzzellwand zurückzuführen seien.

Im Jahre 1866 fand Boudier[3]), daß die Pilzzellulose von *Amanita mappa* Fr. durch tagelanges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen reduzierenden und gärungsfähigen Zucker liefere, eine Erscheinung, die Schloßberger[4]) schon früher an der Hefe gemacht hatte. Dies war ein neuerlicher Beweis für die Identität von Fungin und Zellulose. Aber die gleichzeitige Beobachtung Boudiers (l. c.), daß die gereinigte Zellulose der *Amanita mappa* sich mit konzentrierter Schwefelsäure und Jod nicht blau färbte, erregte doch wieder Bedenken gegen die vermeintliche Identität der beiden Stoffe.

De Bary[5]) sah sich durch die beiden abweichenden Reaktionen der Pilzzellulose, die Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak und die Unfähigkeit, die Jodreaktion zu liefern, veranlaßt, eine besondere Modifikation der gewöhnlichen Zellulose in ihr zu erblicken.

Noch einmal erhob sich ein Verfechter der Theorie von der Identität der beiden Körper in Richter[6]), welcher zeigte, daß die Zellwände von Champignon, Mutterkorn, *Polyporus*-Arten und *Daedalea quercina* Pers., welche die gewöhnlichen Zellulosereaktionen auch nach der üblichen Behandlung mit kochender Lauge, Chromsäure und Schulzescher Mischung nicht zeigen, nach wochen- bis monatelanger Behandlung mit 7—8 %iger Kalilauge die beiden oben genannten Reaktionen liefern. Dagegen bemerkt de Bary[7]), daß durch diese Behandlung nur erreicht wird, daß die Pilzzellulose verändert wird, ob diese Veränderung aber bloß in der Beseitigung gewisser fremder Stoffe oder in einer chemischen Umwandlung des Pilzzellstoffes selbst besteht, bleibt unentschieden. Deshalb beantragte Tschirch[8]) die

1) Journal de chimie et pharmacie 21, S. 279.
2) Comptes rendus 48, S. 210, 319, 326, 328, 362, 772 u. 893 (1859).
3) Die Pilze 1867, S. 47.
4) Annalen der Chemie und Pharmazie 51, S. 208 (1844).
5) Morphologie und Physiologie der Pilze 1866.
6) Wiener Akademieberichte 83, I, S. 494 (1881); Chem. Zentralblatt 1881, S. 483.
7) Morphologie und Biologie der Pilze 1884, S. 14.
8) Angewandte Pflanzenanatomie 1889, S. 191.

Pilzzellulose vorläufig als Mycin[1]) zu bezeichnen. Dreyfuß[2]) schlug zur Isolierung des Fungins den von Hoppe-Seyler zur Isolierung der Zellulose angegebenen Weg ein, d. h. er behandelte die Proben zunächst mit verdünnten Alkalien und Säuren, Alkohol und Äther und erhitzte dann den Rückstand mit konzentrierter Kalilösung eine Stunde lang auf 180°, wobei Zellulose unverändert bleibt, während sich die übrigen Substanzen zersetzen. Bleibt bei diesem Verfahren ein ungelöster Rest, der nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Traubenzucker liefert, so ist das Vorhandensein von Zellulose nachgewiesen. Auf diesem Wege wurde in einer *Polyporus*-Art Zellulose gefunden, die Hydrolyse ergab Dextrose und Pentosen. *Psalliota campestris* L. ergab eine Pilzzellulose, welche hauptsächlich nur Traubenzucker lieferte, die Reaktion auf Pentosen (mit Phlorogluzin und HCl) war kaum merklich. Auch *Aspergillus glaucus* und Bazillen enthalten nach Dreyfuß echte Zellulose.

Hingegen machte Winterstein[3]) die Erfahrung, daß die Pilzzellulose, welche man nach dem üblichen Verfahren aus *Boletus edulis* Bull., *Polyporus officinalis* Fr. und *Psalliota campestris* L. erhält, etwa 4 %, im Minimum 2.6 % Stickstoff enthält. Da die Substanz durch energische Behandlung mit Kalilauge und Schulzeschem Reagens von Eiweißkörpern befreit worden war, so bleibt nur die Annahme übrig, daß entweder ein Gemisch von Zellulose und einem Stickstoff enthaltenden, inkrustierenden Stoff vorliegt oder aber, daß die Pilzzellulose einen einheitlichen, zelluloseähnlichen, aber stickstoffhaltigen Körper darstellt. Die Hydrolyse ergab glykosehaltige Sirupe. Die Ausbeute an Pilzzellulose betrug höchstens 10 %. Im weiteren Verfolg seiner Arbeiten stellte Winterstein[4]) aus *Boletus edulis* Bull., *Psalliota campestris* L., *Cantharellus cibarius* Fr., *Morchella esculenta* Pers., *Polyporus officinalis* Fr., *Penicillium glaucum* Link., *Botrytis* und einem nicht näher bestimmten *Polyporus* und *Lactarius* Pilzzellulosen nach zwei Methoden dar, und zwar entweder durch Behandlung der mit verschiedenen Extraktionsmitteln erschöpften Substanz mittels eines Oxydationsgemisches (nach Schulze) oder nach der oben erwähnten Hoppe-Seylerschen Methode. Die so erhaltenen Pilzzellulosen lösen sich nur spurenweise in Kupferoxydammoniak und geben mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod bei längerer Einwirkung nur eine rötliche oder braune Färbung, nur Präparate von *Polyporus* und *Psalliota campestris* zeigten partielle Blaufärbung. In allen Präparaten fand Winterstein Stickstoff in wechselnden Mengen

---

1) In Analogie von Lignin und Suberin.

2) Zeitschr. für physiolog. Chemie 18, S. 358; Chem. Zentralbl. 1893, II, S. 941.

3) Berichte der Deutsch. Botan. Gesellsch. 11, S. 441; Chem. Zentralblatt 1893, II, S. 756.

4) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 19, S. 521; Chem. Zentralbl. 1894, II, S. 524.

bis zu $5^1/_2$ %, obwohl Eiweißkörper oder Plastin nur in minimaler Menge anwesend sein konnten. Diese Präparate lösen sich großenteils in kalter, 5—6 % iger Lauge und in 60—70 % iger Schwefelsäure leichter wie gewöhnliche Zellulose. Beim Destillieren mit 10 % iger Salzsäure ergeben sie kleine Mengen Fucusol (Methylfurol). Beim Kochen mit verdünnten Säuren, welche das Fungin leichter angreifen wie typischen Zellstoff, entsteht Glykose und ein stickstoffhaltiger Sirup neben Essigsäure. Winterstein nimmt an, daß das Fungin einen Körper darstellt, in welchem ein N-haltiger Atomkomplex an einen zuckerliefernden Komplex gebunden ist. Durch verdünnte Säuren läßt sich aus der Pilzmembran eine Substanz in Lösung bringen und aus dieser Lösung durch Alkohol fällen, welche eine weiße bis gelbe, amorphe, feinfaserige Masse bildet, der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht und bei der Hydrolyse Traubenzucker bildet. Sie wird Paradextran genannt (siehe S. 119).

E. Gilson[1]) stellte Pilzzellulose nach dem von Schulze[2]) angegebenen Verfahren dar; er verwandte *Psalliota campestris* L. und *Claviceps purpurea* Tul. Seine Präparate zeigten gleichfalls das mehrfach erwähnte abweichende Verhalten von gewöhnlicher Zellulose; das Mutterkornpräparat wurde mit starker Lauge auf 180° erhitzt, wobei Zellulose unverändert bleibt (s. o.). Das Produkt, das man bei dieser Prozedur als Rückstand erhält, färbt sich zwar mit Jod und Schwefelsäure blau, ist aber trotzdem von Zellulose verschieden. Es ist unlöslich in Schweizerschem Reagens, ist in Salzsäure mittlerer Konzentration unlöslich, hingegen merkwürdiger Weise in kalter sehr verdünnter Salzsäure löslich. Aus dieser Lösung wird es durch konzentrierte Salzsäure gefällt. Auch in warmer verdünnter Schwefelsäure ist es löslich und fällt beim Erkalten heraus. Es ist stickstoffhaltig. Auch aus *Psalliota* wurde dasselbe Produkt erhalten. Gilson nennt es Mykosin. Zur Reinigung fällt man es aus der Lösung seines kristallinischen HCl-Salzes mit Lauge als körnigen, amorphen, gelblichweißen Niederschlag. Mit Jod und H_2SO_4 oder Chlorzinkjod erhält man nur dann eine Färbung, wenn die Reagenzien hinreichend verdünnt sind. Die Formel des Mykosins ist $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$. Das Chlorhydrat ist ein weißes, mikrokristallinisches Pulver. Die Kriställchen wirken auf polarisiertes Licht. Sie sind löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, jodhaltige Reagenzien färben nicht. Die Formel des Salzes ist $C_{14}H_{28}N_2O_{10}.2HCl$. Das Sulfat ist dem Chlorhydrat ähnlich, löst sich aber nur in heißem Wasser, während das salzsaure Salz schon in der Kälte leicht löslich ist. Das Mykosin gibt, mit konzentrierter Salzsäure behandelt, Glukosamin[3]).

---

1) La revue la Cellule 11, S. 7; Chem. Zentralblatt 1894, II, S. 875.

2) Zeitschr. für physiolog. Chemie 16, S. 413 (1892).

3) Bulletin de la société chimique de Paris 1894, Nr. 23.

Winterstein[1]) erklärte gleichfalls, daß man aus Pilzzellulose durch Abbau einen kristallisierten Körper erhalten kann, welcher Glukosamin ist. Er stellte ihn aus *Boletus edulis* Bull. auf folgendem Wege dar. Die Pilzzellulose wird mit so viel 40 %iger Salzsäure behandelt, daß sie sich zum größten Teile löst, die Lösung im Wasserbad erwärmt (20—30 Minuten), bis durch Wasser keine Fällung mehr entsteht, dann stark verdünnt und der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen. Die Diffusate werden bei gelinder Wärme zur Kristallisation eingedampft. Das Produkt wird auf Tonplatten gestrichen, um die zähflüssige Mutterlauge zu entfernen und die Kristallisation aus Wasser umkristallisiert. Die Substanz bildet farblose, in Alkohol unlösliche Kristalle. Ihre wässerige Lösung reagiert sauer, schmeckt süß mit salzigem Nachgeschmack, reduziert Fehlingsche und Quecksilberlösung, wird durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt und gibt beim Kochen mit starker Lauge Ammoniak. Die 10 %ige Lösung zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 73.7^\circ$. Die Analyse ergibt N = 6.85 %, Cl = 16.30 %, während salzsaures Glukosamin $C_6H_{13}NO_5$ N = 6.49 %, Cl = 16.50 % enthält. Auch die Kristallgestalt ist dieselbe wie die des salzsauren Glukosamins, so daß die Identität der beiden Körper sichergestellt ist. Auch aus *Psalliota campestris* L. und *Morchella esculenta* Pers. erhielt Winterstein salzsaures Glukosamin. Derselbe Autor gibt später[2]) an, daß das Produkt, welches man durch Behandeln der Pilzzellulose mit KOH bei 180° erhält, keine unveränderte Pilzzellulose darstellt, da es, wie Gilson (l. c.) fand, in verdünnter Salzsäure löslich ist.

In einer folgenden Arbeit[3]) dehnte Winterstein seine Versuche auch noch auf *Botrytis cinerea* (= *Sclerotinia Fuckeliana* de Bary) und *Polyporus*-Arten aus. Die nach der Hofmeister-Schulzeschen Methode gewonnenen Pilzzellulosen ergaben bei der Behandlung mit Salzsäure ebenfalls Glukosamin. Daneben entsteht auch Essigsäure (s. S. 127). Das tierische Chitin wird nach Hoppe-Seyler[4]) durch Schmelzen mit KOH bei 180° unter Beibehaltung der Struktur in einen in sehr verdünnten Säuren löslichen Körper, das Chitosan, der mit starker HCl in Glukosamin übergeht, und in Essigsäure gespalten. Das Chitosan liefert bei der Hydrolyse Glukosamin. Ganz so verhalten sich nach dem Vorausgehenden die von Gilson und Winterstein erhaltenen Pilzzellulosen. Gilson hat einen mit Chitosan identischen oder ihm sehr ähnlichen Körper, das Mykosin[5]) gewonnen (siehe

1) Berl. Berichte 27, S. 3113 (1895).

2) Berl. Berichte 27, S. 3508 (1895).

3) Berl. Berichte 28, S. 167 (1896).

4) Chem. Zentralblatt 1895, I, S. 393.

5) Bulletin de la société chimique de Paris 1894, Nr. 23. Siehe auch Czapek, Biochemie der Pflanzen I, S. 511.

S. 127). Nach all diesen Erfahrungen scheint der Schluß berechtigt, daß die Pilzmembran entweder Chitin oder einen demselben chemisch sehr nahestehenden Körper enthält. Die *Polyporus*-Arten (*officinalis* Fr., *squamosus* Huds., *betulinus* Fr., *Pachyma cocos*) liefern nach der Kalischmelze einen Körper, der sich nur teilweise in sehr verdünnter Salzsäure löst. Der unlösliche Anteil liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und ist eine der eigentlichen Zellulose sehr ähnliche Substanz, der lösliche verhält sich wie Chitosan, er ist aus obiger Lösung durch Lauge und starke Salzsäure fällbar. Traubenzucker entsteht aber auch bei der Hydrolyse der aus *Boletus edulis* Bull. und *Psalliota campestris* L. dargestellten Pilzzellulosen, so daß daraus geschlossen werden muß, daß diese Substanzen nicht lediglich aus Chitin bestehen, da dieses beim Abbau keinen Traubenzucker liefert. Der Nachweis des Traubenzuckers erfolgte durch die Darstellung des Osazons und der Zuckersäure. Mit dieser Annahme steht auch im Einklang, daß der N-Gehalt der oben genannten Körper geringer ist als der des reinen Chitins. Dieser zweite, zuckerliefernde Bestandteil wird in der Kalischmelze zerstört, er gehört vielleicht zu den Hemizellulosen. Nur bei den Polyporeen ist dies nicht der Fall. Als weitere Beweise dafür, daß der Stickstoffgehalt der Pilzzellulosen nicht auf die Anwesenheit von Proteinkörpern zurückgeführt werden kann, führt Winterstein[1]) noch an: erstens, daß Pilzzellulose, in Schwefelsäure gelöst, weder direkt, noch nach dem Verdünnen mit Wasser mit den Eiweißfällungsmitteln Niederschläge gibt, zweitens, daß sie, mit kalter 5%iger Natronlauge behandelt und dann in kalter konzentrierter Salzsäure gelöst, durch Wasser als weißer Niederschlag gefällt wird, der fast den gleichen Stickstoffgehalt aufweist wie die ursprüngliche Substanz. Der Stickstoffgehalt ist schwankend nach Spezies wie auch nach den Individuen derselben Art. Bei verschiedenen Arten schwankt er zwischen 0.24—3.89%, bei verschiedenen Individuen von *Boletus edulis* zwischen 3.33—4.97%. Die Pilzzellulose enthält, wie bereits erwähnt, durch Kalilauge zerstörbare Kohlehydrate, welche bei der Hydrolyse Zucker liefern. Solche Kohlehydrate hat Winterstein isoliert, so das Paradextran und Paraisodextran (siehe das.).

Gilson[2]) zeigte, daß sein Mykosin mit dem später dargestellten Chitosan Hoppe-Seylers identisch ist, daß er zuerst Glukosamin aus Fungin dargestellt habe, und daß die Pilzzellulosen aus *Amanita muscaria* L., *Cantharellus cibarius* Fr., *Polyporus officinalis* Fr. und *fumosus* Fr., *Hypholoma fasciculare* Huds., *Russula*-, *Boletus*-, *Tricholoma*- und *Bovista*-Arten Mykosin und Glukosamin, aber keine echte

1) Berichte der Deutsch. Botan. Gesellschaft 13, S. 65; Chem. Zentralblatt 1895, I, S. 962.

2) Berl. Berichte 28, S. 821; Chem. Zentralblatt 1895, I, S. 1113.

Zellulose liefern. Neben Chitin sind aber stets Kohlehydrate vorhanden besonders in den Polyporeen.

In einer weiteren Abhandlung[1]) kommt Winterstein darauf zurück, daß Fungin beim Schmelzen mit Kali bei 180° Chitosan liefert. Er wies dies nach bei *Psalliota campestris* L., *Boletus edulis* Bull., *Morchella esculenta* Pers., *Cantharellus cibarius* Fr., *Polyporus squamosus* Huds. und *Pachyma cocos.* Bei *Boletus edulis* wurde auch Essigsäure bei der Kalischmelze nachgewiesen. Um Chitin als solches zu erhalten, wurde eine Reihe von Pilzen mit stark verdünnter Schwefelsäure digeriert und aus *Psalliota campestris* ein Präparat gewonnen, welches 6.24 % N enthielt, während Chitin $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$ 6.01 % N enthält.

C. Tanret[2]) hat in der gewöhnlich für die Zellulosegewinnung üblichen Weise aus verschiedenen Pilzen Fungin dargestellt. Auch er hält es für eine Verbindung von Chitin mit einem Kohlehydrat der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6$, welches er Fungose nennt. Dasselbe ist in Alkalien löslich, also schwach saurer Natur. Die Fungose dreht als Alkalisalz rechts ($[\alpha]_D = +25°$), überschüssiges Kali hebt die Drehung auf, Säurezusatz stellt sie wieder her. Die Fungose ist in NH_3 unlöslich. Durch Azetylierung liefert sie ein Triazetylderivat. Sie wurde aus *Claviceps purpurea* Tul., *Boletus edulis* Bull., *Polyporus officinalis* Fr., *Psalliota campestris* L., Hefe und *Aspergillus glaucus* de Bary gewonnen. In der Hefemembran ist Chitin nicht gefunden worden.

Iwanoffs[3]) Untersuchungen bestätigen die früheren Arbeiten in allen wesentlichen Punkten. Er stellte Fungin aus *Boletus edulis* Bull., *Claviceps*, *Aspergillus niger* van Tiegh. (und aus Bakterien) in der oben erwähnten Weise dar. Zunächst behandelte er dasselbe 2 Stunden mit konzentrierter Kupferazetatlösung, fällte dann die Lösung mit Lauge und filtrierte nach 12—24 Stunden die Flüssigkeit, welche die Biuretreaktion zeigte, von dem Kupferhydroxyd enthaltenden Niederschlag ab. Derselbe wurde zur Lösung des $Cu(OH)_2$ und der Hemizellulosen mit verdünnter Salzsäure behandelt und ergab sodann einen Rückstand, welcher unlöslich war in Schweizerschem Reagens, hingegen größtenteils löslich in konzentrierter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällen Alkalien einen Körper in weißen Flocken, welcher die qualitativen Reaktionen des Chitins gab. Die ursprüngliche Zellmembran ergab einen niedrigeren N-Gehalt als er dem Chitin zukommt, die auf obige Weise erhaltene Fällung zeigte aber den richtigen N-Gehalt des Chitins. Dementsprechend wurden bei der hydrolytischen Spaltung der Membranen von *Boletus* und *Aspergillus* nur 20—40 %

1) Zeitschr. für physiolog. Chemie 21, S. 134; Chem. Zentralblatt 1896, I, S. 114.

2) Bulletin de la société chimique 17, S. 921; Chem. Zentralblatt 1898, I, S. 71.

3) Beiträge zur chem. Physiologie u. Pathologie I, S. 524; Chem. Zentralblatt 1902, I, S. 531.

Glukosaminchlorhydrat erhalten. Somit enthalten die Membranen der höheren Pilze neben Chitin noch eine andere stickstofffreie Substanz. Hingegen bestehen die Membranen der Bakterien nur aus Chitin, denn sie zeigen von Haus aus den richtigen Stickstoffgehalt und liefern 80—90 % des Trockengewichts an Glukosaminchlorhydrat[1]).

Somit ergibt sich als Resultat der bisherigen Untersuchungen, daß die Pilzmembran (Fungin) in vielen Fällen ganz oder teilweise aus Chitin oder einem demselben ungemein ähnlichen Körper besteht.

Nach Wisselingh[2]) läßt sich Chitin mikrochemisch nachweisen, indem man die Pilzprobe mit Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, dann mit 90 %igem Alkohol auswäscht und sehr verdünnte Schwefelsäure und Jodjodkalium zusetzt, worauf Rotviolettfärbung eintritt, welche durch das aus dem Chitin entstandenen Chitosan bedingt wird. Dadurch erklären sich auch manche Widersprüche früherer Autoren bezüglich der Jodreaktion der Pilzzellulose. Mit Hilfe obiger Reaktion untersuchte Wisselingh nun zahlreiche Pilze und fand, daß nur die Peronosporaceen und Saprolegniaceen kein Chitin enthalten dürften; wenig Chitin enthalten die stark quellbaren Zellwände von Tremellineen und Dakryomyceten, deren Hauptbestandteil noch nicht untersucht ist; Chitinmembranen haben die Hymenomyceten, Gastromyceten, Pyrenomyceten, Discomyceten, Ustilagineen und Uredineen; ferner noch *Syntrychium taraxaci*, *Empusa muscae* Cohn., Erisypheen, mehrere Schimmelpilze usw.

Mangins[3]) Annahme, daß in den Pilzen Kallose[4]) neben Zellulose und Pektin vorkomme, ist nach den oben angeführten Tatsachen wenig wahrscheinlich, umsomehr als die sogenannte Kallose ein hypothetischer Stoff ist. Er gründete seine Ansicht von der verschiedenen Zuusammensetzung der Zellwände auf mikrochemische Reaktionen (ursprünglich verwandte er zum Nachweis der Kallose »Brillantblau extra grünlich« Bayer & Co., zum Nachweis des Pektins Rutheniumrot). Die »Kallose« entspricht nach Wisselingh vielfach dem Pilzchitin.

Bezüglich der Menge des Zellstoffs in den Pilzen sehe man die Tabelle XXIII nach.

Quantitative Bestimmung des Chitins.

R. Bernhart[5]) hat auf die Tatsache, daß die Pilzmembran Chitin enthält, eine Methode gegründet, die Menge des Mutterkorns im Mehl

---

1) Nach der Gleichung: $\underset{\text{(Chitin)}}{C_{18}H_{30}N_2O_{12}} + 4\ H_2O = 2\ \underset{\text{(Glukosamin)}}{C_6H_{13}NO_5} + 3\ \underset{\text{(Essigsäure)}}{C_2H_4O_2}$ liefern 100 Teile Chitin, 92.5 Teile salzsaures Glukosamin.

2) Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik 31, S. 656 (1898).

3) Comptes rendus 17, S. 816 (1893).

4) Czapek, Biochemie der Pflanzen I. Bd., S. 552.

5) Zeitschr. für Untersuch. von Nahrungs- und Genußmitteln 12, S. 321 (1906).

durch Abscheidung des Chitins zu bestimmen. Er verfährt folgendermaßen: 100—200 g Mehl werden mit der 5fachen Menge 2—5%iger Salzsäure gekocht, bis keine Jodreaktion mehr nachweisbar ist. Dann filtriert man durch ein Seidenfilter von 0.045 mm Maschenweite, wäscht aus, senkt das Filter samt Rückstand zur Beseitigung des Klebers in verdünnten, dann in stärkeren, zuletzt in 98%igen Alkohol und extrahiert noch schließlich mit CCl_4. Der vom Filter getrennte Rückstand wird mit frisch bereitetem Kupferoxydammoniak eine halbe Stunde unter Umschütteln digeriert; hierauf verdünnt man mit der 10fachen Menge Wasser und filtriert wieder durch dasselbe Filter. Man wäscht mit ganz verdünnter Salzsäure nach, kocht den Filterrückstand eine Stunde lang mit 3%iger Kalilauge und wäscht ihn mit Wasser. Nunmehr behandelt man ihn mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte durch 12 Stunden, wobei sich das Chitin löst. Man filtriert durch einen Goochschen Tiegel, gießt das Filtrat in die 50fache Menge sehr kalten Wassers und läßt einige Tage stehen. Dann filtriert man das Chitin unter Dekantation ab, trocknet und wägt. Das Mutterkorn enthält im Mittel 2.3% Chitin. Über die Brauchbarkeit der Methode liegen noch keine Erfahrungen vor.

Schließlich sei hier noch der Vollständigkeit wegen der sogenannte Zellulinkörnchen gedacht, welche von Pringsheim[1]) im Zellinhalt der Hyphen von Saprolegnien gefunden wurden. Es sind kleine, geschichtete Körnchen, welche in Alkalien nicht quellen, sich mit Jod nicht färben, in starker H_2SO_4 oder Chlorzinkjod sich lösen. Pringsheim hält ihre Substanz für zelluloseartig. Auch die von Jahn[2]) im *Dictydium umbilicatum* aufgefundenen Diktydinkörner gehören vielleicht hierher. Das Geasterin Wisselinghs[3]) im Peridium und Kapillitium von *Geaster fornicatus* Fr. gefunden, gibt zwar die Zellulosereaktion mit Jod und Schwefelsäure, erträgt aber nicht das Erhitzen mit Glyzerin auf 250° wie diese.

Lignin und Kork.

Wirklichen Holzstoff und Kork hat man bei Pilzen noch niemals mit Sicherheit beobachtet. Die holzige oder korkige Masse baumbewohnender Pilze scheint anderer Zusammensetzung zu sein. Niggl[4]) fand zwar, daß manche Pilze mit Indol und Salzsäure Rotfärbung geben, Harz[5]) erhielt Holzstoffreaktionen an den Kapillitiumzellen einiger *Boviste* und

---

1) Berichte der Deutsch. Botan. Gesellschaft 1, S. 291 (1883).

2) Ebenda 19, S. 104 (1901).

3) Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik 31, S. 656 (1898).

4) Flora 1881, S. 545.

5) Botan. Zentralblatt 1885, S. 371, 1886, S. 386.

und bei *Elaphomyces*, Schellenberg[1]) bei *Penicillium*-Arten. Forssell[2]) und Linsbauer hingegen konnten in keinem Falle derartige Reaktionen erhalten, so daß das Vorkommen von Lignin fraglich ist, mindestens als ein inkonstantes betrachtet werden muß.

Korkartige Substanz fand Richter[3]) bei *Daedalea quercina* Pers., auch bei *Polyporus* und *Trametes* findet man derartige Stoffe, doch ist ihre Identität mit Kork weder nachgewiesen noch auch wahrscheinlich.

13. Gerbstoffe.

Über das Vorkommen von Gerbstoffen in Pilzen existiert nur eine größere Arbeit von O. Naumann[4]), deren Inhalt im folgenden kurz wiedergegeben werden soll.

Die Gerbstoffe sind im Zellsaft gelöst. Ihr mikrochemischer Nachweis gelingt oftmals nicht leicht, da in vielen Fällen die Reaktionen sehr träge auftreten. Als Reagenzien empfehlen sich die Tinctura ferri acetici (eine alkoholische Lösung von Ferriazetat), Eisenvitriollösung (1 : 100) und Eisenchlorid-, eventuell $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Das erste Reagens wirkt am schnellsten. Trotzdem müssen die Präparate oft 24 Stunden in der feuchten Kammer liegen, um die Reaktion zu erhalten.

Zum makrochemischen (quantitativen) Nachweis bediente sich Naumann der Löwenthalschen Titrationsmethode mit Chamäleonlösung[5]). 5—10 g des frischen oder trockenen Pilzmaterials werden möglichst zerkleinert und mit heißem Wasser erschöpfend ausgezogen, die Lösung filtriert und sofort mit Permanganat bei Anwesenheit von Indigokarmin titriert. Jede Titration wurde mehrfach wiederholt. Um sicher zu sein, daß der beobachtete Chamäleonverbrauch sich nur auf Gerbstoff beziehe, wurde ein gleich großes Quantum der Pilzlösung mit gereinigter Knochenkohle behandelt, um die Gerbsäure zu entfernen, und das Filtrat wie oben titriert. Findet hier noch ein (sehr geringer) Verbrauch von Chamäleonlösung statt, so ist derselbe vom ersten Resultat in Abzug zu bringen.

Auf diese Weise hat Naumann eine große Zahl von Pilzen untersucht. Es zeigt sich, was von vornherein wahrscheinlich war, daß die Pilze keinen Gerbstoff bilden können, sondern denselben nur ihrem Substrat entziehen; daher nur solche Formen, welche auf gerbstoffführendem Material (insbesondere Holz) leben, selbst Gerbstoff enthalten können.

1) Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik 1896, S. 249.
2) Österr. botan. Zeitschr. 1899, Nr. 9.
3) Wiener Akademieberichte 83, S. 494 (1881).
4) Über den Gerbstoff der Pilze, Dissertation, Dresden 1895.
5) Kraus, G., Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffs, Leipzig 1889.

Diese Gerbstoffaufnahme ist jedoch nach der Pilzspezies verschieden, manche Pilze nehmen überhaupt keinen Gerbstoff auf, auch wenn ihn das Substrat reichlich enthält. Diese Arten sind in der folgenden Tabelle XII in der letzten Rubrik mit einem Sternchen bezeichnet.

Aus dieser großen Zahl von Pilzen sind also nur sehr wenige gerbstoffhaltig, vorzugsweise nur Polyporeen und einige Agaricaceen. Aber auch diese enthalten im Vergleich zu ihrem Substrat nur sehr wenig davon. Im frischen Zustand beträgt der Gerbstoffgehalt einige Hundertel- bis einige Zehntelprozente, während Erlen und Weiden 3—5 %, Tannen 4—8 %, Buchen 5—7 %, Kiefern 5—10 % und Eichenrinde 11—16 % davon aufweisen. Die Pilze nehmen also jedenfalls viel mehr Gerbstoff auf, als sich in ihnen vorfindet, und die Hauptmenge desselben wird in andere Stoffe verwandelt, welche keine Eisenreaktion mehr geben, in vielen Fällen wird der Gerbstoff vollständig zersetzt. Freilich ist auch zu bemerken, daß manches gerbstoffreiche Holz während der Vermoderung durch Regen und chemische Prozesse sehr an Gerbsäure verarmt, so daß der Pilz zur Zeit seiner Ausbildung wenig oder nichts mehr davon vorfindet. Kulturversuche mit Champignons, denen man beim Begießen regelmäßig Tannin (1:1000) zuführte, ergaben, daß kein Gerbstoff in den Pilzen sich vorfand; Tannin in konzentrierterer Form wirkt giftig und verhindert das Wachstum. Auch die auf Nadelwaldboden wachsenden Arten sind frei von Gerbstoff, obwohl die Baumnadeln alljährlich auf den Boden fallen und, vom Regen ausgelaugt, eine verdünnte Gerbstofflösung liefern. Jedenfalls spielt die spezifische Konstitution der einzelnen Arten eine Rolle, wie das lehrreiche Beispiel von *Polyporus fulvus* und *hirsutus* zeigt, welche beide auf dem gleichen Substrat (Pappelstämmen) wachsen, und von denen der eine gerbstoffhaltig, der zweite frei davon ist. Auch bleibt die dem Nährboden eigentümliche Gerbstoffart keineswegs stets im Pilze unverändert. Z. B. beobachtet man auf Tannenholz den *Polyporus destructor* mit deutlich grünender, den *P. abietinis* mit deutlich bläuender Farbenreaktion, auf Eichenholz den *P. igniarius* mit blauer, das *Hypholoma fasciculare* und *Collybia crassipes* mit deutlich grüner Eisenreaktion. Nach Hartig nehmen die Hyphen von *Trametes*, welche in gesundes Fichtenholz eindringen, den Gerbstoff zunächst unverändert auf, sie färben sich in den jüngern Partien mit Eisensalzen schwarzblau, die Färbung geht weiter rückwärts in den etwas älteren Myzelteilen ins Schmutziggrüne über und verschwindet weiter rückwärts gänzlich. Bei *Collybia crassipes* zeigt sich der Gerbstoff reichlicher in den stark wachsenden Geweben des Fruchtkörpers, bei *Polyporus pinicola* umgekehrt in den älteren Partien. Dies erklärt sich aus der verschiedenen Wachstumsweise der beiden Arten. *Collybia* vollendet ihren Lebensprozeß in wenigen Tagen, der Pilz ist demgemäß recht locker gebaut

Tabelle XII.

Spezies	Substrat	Gerbstoff (Eisenreaktion u. Prozentgehalt)
Physarum aureum Pers.	feuchtes, faulendes Eichenholz	—*
Mucor racemosus	Brot	—
Pilobolus crystallinus Tode . . .	Mist	—
Phycomyces nitens Kunze. . . .	Brot	—
Thamnidium elegans Link . . .	faules Agavenblatt	—
Peronospora viticola Berk. . . .	Weinblatt	—*
Phytophtora omnivora De Bary .	Buchenblatt	—*
Cystopus candidus Lév.	*Capsella bursa pastoris*	—
Ustilago perennens Rostr. . . .	Gräser	—
Tilletia tritici Wtr.	Weizen	—
Sphaerotheca Castagnei Lév. . .	Hopfen	—*
Aspergillus niger van Tiegh. . .	Brot	—
Penicillium glaucum Link. . . .	Brot	—
Tuber aestivum Spreng.	in sandigem Eichenwaldboden	—*
Tuber cibarium Pers.	Waldboden	—
Hypomyces Trichoderma Hoffm. .	Gleditschiastamm	—*
Epichloe typhina Tul.	*Phleum pratense*	—
Cucurbitaria Laburin Fckl. . . .	Goldregen	—*
Dilophia graminis Sacc.	Gräser	—*
Peziza alboviolascens Alb. et Schw.	Fichtenholz	—*
» *inquinans* [1]		gerbstoffhaltig[1]
» *macrocalyx* Riess.	Erde	—
Sclerotinia Libertiana Fckl. . .	fetter Boden	—
Geoglossum hirsutum Pers. . . .	Erde u. faules Eichenholz	—*
» *glabrum* Pers. . . .	Erde	—
» *viride* Pers.	Erde	—
Morchella esculenta Pers.	sandiger Boden	—
» *elata* Fr.	Gartenboden	—
» *conica* Pers.	Wiese	—
Mitrula paludosa Fr.	Sumpf	—
Gymnosporangium fuscum DC. .	Birnbaumblätter	bläuend
Chrysomyxa abietis Ung.	Fichtennadeln	—*
Tremella elegans Fr.	Birkenrinde	grünend
Guepinia helvelloides	Gebirgswälder	—
Telephora hirsuta Willd.	Laubholz	—*
Craterellus cornucopioides L. . .	Wald	—
Clavaria flava Schaeff.	Wald	—
Hydnum Schiedermeyeri Heufl. .	alte Apfelbäume	—*

1) Nach Goldmann, Poggendorffs Annalen Bd. 67, S. 129 (1846).

Spezies	Substrat	Gerbstoff (Eisenreaktion u. Prozentgehalt)
Hydnum imbricatum Vill. . . .	Nadelwälder	—
» *repandum* L.	Nadelwälder	—
» *septentrionale* L. . . .	kranke Laubbäume	—*
Merulius lacrimans Fr.	faules Fichtenholz	—*
» *papyraceus* Fr.	faule Stämme	—*
» *umbrinus* Fr.	fauler Tannenstamm	—*
Polyporus destructor Fr.	Tanne	grünend
» *abietinus* Dicks. . . .	Tanne	bläuend 0.034 %
» *fulvus* Scop.	Pappelstamm	bläuend 0.18 %
» *hirsutus* Schrad. . . .	Pappelstamm	—*
» *igniarius* Fr.	Eiche	bläuend
» *fomentarius* L.	Buche	bläuend, lufttrocken 0.6 %
» *sulfureus* Fr.	Laubholz	—*
» *ulmarius* Sow.	Ulme	bläuend, lufttrocken 1 %
» *velutinus* Pers.	Eiche	bläuend, lufttrocken 1.2 %
» *Hausmanni* Fr. . . .	—	grünend
» *versicolor* L.	alte Holzstöcke	—*
» *pinicola* Sw.	Nadelholz	bläuend, frisch 0.2 %
» *rufopallidus* Trog. . .	*Pinus*	bläuend, frisch 0.4 %
Trametes suaveolens L.	Weide	—*
» *Bulliardi* Fr.	*Prunus*	—*
» *Pini* Fr.	Kiefer	bläuend, frisch 0.4 %
Daedalea quercina L.	Eichenstock	—*
» *variegata* Fr.	*Acer*	—*
Boletus edulis Bull.	Waldboden	—
» *cinnabarinus* Jacq. . . .	alte Stämme	—*
» *bovinus* Schaeff.	Waldboden	—
» *hirsutus* Scop.	Laubholz	—*
Cantharellus crispus Fr.	Laubbäume	bläuend, lufttrocken 0.67 %
» *cibarius* Fr.	Waldboden	—
Coprinus stercorarius Bull. . . .	Mist	—
» *ephemerus* Bull.	Mist	—
» *radiatus* Pers.	Mist	—
» *sceptrum* Jungh. . . .	fetter Boden	—
» *clavatus* Batt.	misthaltiger Boden	—
» *Friessii* Quélet	Grashalme	—
» *solifugus* March. . . .	faules Fichtenholz	—*

Spezies	Substrat	Gerbstoff (Eisenreaktion u. Prozentgehalt)
Coprinus rapidus Fr.	Erde	—
Hygrophorus eburneus Bull.	feuchte Erde	—
Lactarius deliciosus L.	Nadelwaldboden	—
» *thejogalus* Bull.	Laubwaldboden	—
Russula adusta Pers.	Waldboden	—
Marasmius androaseus L.	abgefallene Blätter	—
Panus stipticus Bull.	faules Fichtenholz	bläuend, frisch 0.06 %
Bolbitius Boltonii Pers.	feuchte Erde	—
» *fragilis* L.	feuchte Erde	—
Psalliota campestris L.	misthaltige Erde	—
Hypholoma fasciculare Huds.	Eichenholz	grünend
Psilocybe spadicea Schaeff.	Erde	—
Agaricus cupularis Bull.	Erde	—
Pholiota mutabilis Schaeff.	faule Laubholzstrünke	grünend
Agaricus pygmaeo affinis (?)	Baumwurzeln	—
» *pleopodius* Bull.	Weiden, Grasplätze	—
Lepiota procera Scop.	Erde	—
Collybia crassipes Schaeff.	Eichenholz	grünend, frisch 0.041 %
Clitocybe fragrans Sow.	Moosboden	—
Mycena galericulata Schaeff.	alte Stämme	—*
» *cohaerens* Pers.	abgefallene Blätter	—
Agaricus flavipes Quélet	Baumstrünke	—*
» *Mouceron* Tratt.	Triften	—
Collybia murina Batsch.	Grasplätze	—
Tricholoma Pomonae Lenz	Wiesen	—
Amanita rubescens Fr.	Waldboden	—
Armillaria mellea Vahl.	alte Stämme u. Wurzeln	—*
Amanita phalloides (*bulbosa*) Fr.	Waldboden	—
» *muscaria* L.	Waldboden	—
Phallus impudicus L.	Waldboden	—
Tylostoma mammosum Fr.	Lehmboden, Mauern	—
Lycoperdon pusillum Batsch.	Erde	—
» *Bovista* L.	Erde	—
» *areolatum* Rottk.	Waldboden	—
Bovista plumbea Pers. u. *nigrescens* Pers.	Erde	—
Scleroderma Bovista Fr. u. *vulgare* Fr.	Erde	—
Cyathus striatus Willd. u. *olla* Pers.	Walderde	—
» *crucibulum* Pers. und *scutellaris* Roth.	faules Holz	—*
Rhizopogon luteolus Fr.	Erde	—

und befördert die Nährstoffe rasch im Bereich der ganzen Pflanze. Der *Polyporus* hingegen lebt mehrere Jahre, sein Gewebe ist dicht und daher der Transport der Säfte langsamer. Die neue Porenschicht wird das ihr verfügbare Gerbstoffmaterial bald verarbeiten, und es wird einige Zeit währen, bis sie ebenso stark mit Gerbstoff angereichert ist wie die nebenliegenden älteren Partien. Diese letzteren zeigen öfter starken Gerbstoffgehalt, selbst wenn das anliegende Holz des Wirtes sehr arm daran ist, woraus man schließen kann, daß der Gerbstoff gewissermaßen als Reservesubstanz funktioniert.

Bei den systematisch tiefer stehenden Formen scheint, wie aus der Tabelle hervorgeht, eine Gerbstoffaufnahme niemals stattzufinden. Besonders deutlich ist dies bei *Peronospora viticola* unter dem Mikroskop zu sehen. Die stark entwickelten Hyphen des Mykels bleiben bis an ihre Endigungen bei Behandlung mit Eisenvitriollösung ungefärbt, während das sie umschließende Gewebe des Weinblattes sich kräftig schwarzblau färbt.

Bei manchen *Stereum*-Arten (*St. sanguinolentum, spadiceum*) scheint nach Kindermann[1]) der Inhalt besonderer Hyphen einen rotbraunen, als Gerbstoff bezeichneten Stoff zu führen, welcher an der Luft blutrote Färbung annimmt.

14. Farbstoffe.

Farbstoffe sind in den Pilzen ungemein verbreitet, ja man kann sagen, daß die Zahl jener Arten, welche keinen Farbstoff enthalten, eine relativ sehr geringe ist (nach Zopf etwa 6—9 % der Gesamtzahl). Nach Zopf[2]) stellt sich das Verhältnis zwischen gefärbten und ungefärbten Arten etwa folgendermaßen nach den wichtigsten Gruppen geordnet:

Tabelle XIII.

	Gesamtzahl der Arten	Gefärbte Arten
Uredineen und Ustilagineen	2509	2509
Gastromyceten	600	600 (?)
Hymenomyceten	8551	8094
Pyrenomyceten	7564	7564
Sphaeropsideen und Melanconieen .	9313	9313
Dematieen	1544	1544
Die übrigen Hyphomyceten	2156	1500
Phycomyceten.	550	die meisten

1) Österr. botan. Zeitschr. 1901, S. 32.

2) Die Pilze 1890, S. 143.

Im Verhältnis zu dieser ganz ungeheuren Zahl von Pigmenten ist das, was bisher von chemischer Seite über diese Körper gearbeitet wurde, fast verschwindend. Hier liegt dem Chemiker ein fast unübersehbares Arbeitsfeld offen, auf dem noch wenige Früchte geerntet worden sind, wenn auch nicht zu übersehen ist, daß bereits bemerkenswerte Resultate in einzelnen Fällen erzielt worden sind. Ihren Sitz haben die Pigmente im Zellinhalt oder in den Membranen oder in beiden zugleich. Manche sind Ausscheidungsprodukte der Zellen und sind den Membranen aufgelagert. Häufig treten zwei oder mehrere Farbstoffe zusammen auf.

Eine wissenschaftliche Gruppierung der Farbstoffe ist vorläufig aus den oben erwähnten Gründen nicht möglich. Im folgenden ist die von Zopf[1]) aufgestellte Einteilung beibehalten.

1. Gelbe und gelbrote Farbstoffe.

I. Fettfarbstoffe (Lipochrome). Diese Körper sind an Fett gebunden und können aus diesem mittels der zuerst von Kühne[2]) angegebenen Verseifung mit siedender wässeriger oder alkoholischer Lauge gewonnen werden. Im trockenen Zustand werden sie durch konzentrierte Schwefelsäure blau gefärbt. Unter dem Mikroskop bilden sich hierbei tiefblaue Kristalle (Zopfs Lipozyanreaktion)[3]). Salpetersäure färbt blau, Jodjodkalium blaugrün. Sie sind lichtempfindlich, und die Produkte dieser photochemischen Zersetzung sind Cholesterin und verwandte Körper; ihre Tinktionskraft ist bedeutend, die Farbe ist rot, orange, gelb und grünlichgelb; die gelben Lipochrome nennt Zopf Lipoxanthine, die roten Liporhodine; die verschiedenen Farbennancen werden vielleicht durch partielle Oxydation hervorgerufen. Die Lipochrome sind unlöslich in Wasser, hingegen löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Im Pilz kommen sie in kleineren oder größeren Fetttröpfchen des Zellinhaltes vor, man hat sie bisher bei Uredineen, Tremellineen und einigen Ascomyceten gefunden. Manche Lipochrome haben große Ähnlichkeit mit dem Anthoxanthin der Blüten, indem sie wie dieses zwei Absorptionsbänder zeigen, von denen das eine bei F[4]), das andere zwischen F und G liegt.

1. Der gelbe Farbstoff der Rostpilze ist von Bachmann[5]) untersucht worden. Er isolierte ihn aus *Gymnosporangium juniperinum* L. (Aecidien auf *Sorbus aucuparia*), *Melampsora salicis capreae* Pers. (Uredo von *Salix caprea*), *Puccinia coronata* Corda (Aecidien von *Rhamnus*

---

1) Zopf, Die Pilze 1890, S. 144.

2) Untersuch. aus dem physiolog. Institut der Universiät Heidelberg I, S. 347 ff.

3) Zopf, Zeitschr. für wissenschaftl. Mikroskopie 1889.

4) Die Buchstaben bedeuten die bekannten Frauenhoferschen Linien.

5) Spektroskopische Untersuchungen von Pilzfarbstoffen, Programm des Gymnasiums zu Plauen 1886, S. 21.

cathartica und *frangula*), *Triphragmium ulmariae* Schum. (Uredo von *Spiraea ulmaria*) und *Uromyces Alchemillae* Pers. (Uredo von *Alchemilla vulgaris*). Zur Gewinnung werden die Rostflecke ausgeschnitten, um die Anwesenheit des Chlorophylls soviel wie möglich auszuschließen, dann mit warmem Äther gründlich extrahiert und der Extrakt mit Natronlauge verseift. Man salzt den Farbstoff aus, trennt ihn durch Filtrieren von der Unterlauge, wäscht gut aus, trocknet vorsichtig und zieht mit Petroläther aus. Das Lipochrom bleibt nach dem Verdunsten des letzteren als eine öl- oder harzähnliche, halbfeste Masse zurück. In spektroskopischer Hinsicht fand Bachmann große Übereinstimmung besonders in der Lage der beiden Absorptionsbänder bei F an der Grenze im Grün und Blau, und zwischen F und G (im Blauen). Vielleicht ist der Farbstoff in den untersuchten Pilzen derselbe.

Absorptionsspektren[1]) in Petrolätherlösung:

Gymnosporangium juniperinum:

60 mm hohe Schicht 685; 663. — 507; 502.
10 mm „ „ 685; 663. I 501—476, II 462—454.

Melampsora salicis capreae:

40 mm hohe Schicht 716; 696. — I 514—484; 468; 449.
20 mm „ „ 716; 696. I 511—483, II 465—432. — 427.

Puccinia coronata:

150 mm hohe Schicht 707; 687. — 518; 507 (ebenso bei 90 und 60 mm Schichthöhe).
30 mm hohe Schicht 714; 707. I 513—485. — 476; 436.
20 mm „ „ 714; 707. I 513—485, II 463—454. — 431.

Triphragmium ulmariae:

118 mm hohe Schicht 711; 677. — 508; 505;
50 mm „ „ 711; 677. I 498—480, II 461 — 452. — 425.

Das Pigment der Rostpilze unterscheidet sich von dem der meisten gelben Blüten weder in seinem spektroskopischen Verhalten, noch in den chemischen Reaktionen, nur der eine Umstand spricht gegen die Identität, daß der Farbstoff der Rostpilze nicht kristallisiert, während das Anthoxanthin nach Hansen[2]) sich stets in Kristallen ausscheidet.

---

1) Die Zahlen bedeuten die Wellenlängen des Lichtes in Milliontel Millimetern, bei welchen Absorptionslinien oder -bänder auftreten. Die erste Zahl bedeutet den Punkt, wo völlige Auslöschung des Lichtes im Rot stattfindet; folgen darauf Zahlen, welche hinter römischen Ziffern stehen, so geben sie die Grenzen von Absorptionsbändern an. Die Endzahl zeigt an, von wo aus im Blau alles Licht absorbiert ist. Von zwei Zahlen am Anfang oder Ende des Spektrums bedeutet die äußere den Punkt völliger Absorption, die innere den Punkt, wo das Licht anfängt, abgeschwächt zu werden.

2) Verhandl. der physik.-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg 18, S. 4.

2. Der gelbe Farbstoff der Tremellineen, und zwar von *Calocera viscosa* Fr. wurde von Zopf[1]) untersucht. Das Pigment kommt im Zellinhalt der subhymenalen Hyphen, Basidien und Sporen vor und verleiht dem ganzen Pilz seine orangegelbe Färbung. Die Gewinnung ist dieselbe wie zuvor angegeben. Spektroskopisch verhält sich der Farbstoff folgendermaßen: bei Sonnenlicht in dicker Schicht untersucht, zeigt die verdünnte Petrolätherlösung ein Absorptionsband bei F (492—480), ein zweites zwischen F und G (458—446). Jodjodkalium färbt kaum grünlich. Der Farbstoff von *Dacryomyces stellatus* Nees. ist sehr ähnlich. Auf gleiche Weise wie der vorige gewonnen und in Petroläther gelöst, zeigt er bei Sonnenlicht zwei Absorptionsbänder, eins bei 486—475, das andere bei 456—445. Jodjodkalium gibt eine prächtig spangrüne Färbung. Beide Farbstoffe geben deutlich im getrockneten Zustand die oben erwähnte Reaktion mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Sie sind den Farbstoffen der Uredineen sehr ähnlich.

3. Von den Pigmenten der Pyrenomyceten sind untersucht die von *Polystigma*-Arten und von *Nectria cinnabarina* Tul.[2]).

Polystigma rubrum und *fulvum* enthalten den Farbstoff in Öltröpfchen, welche sowohl in den Zellen des Myzels wie der Fruktifikationsorgane vorkommen. Die Darstellung erfolgt durch Auskochen mit Alkohol und Verseifung, wie oben angegeben. Der Farbstoff ist amorph, gibt die Reaktion mit Schwefelsäure und Salpetersäure nur vorübergehend und zeigt in Petrolätherlösung in dünner Schicht (1 cm) zwei Absorptionsbänder bei Sonnenlicht, das eine bei F (490—475) das andere zwischen F und G (456—444). *Nectria* enthält außer dem Lipochrom noch einen roten Farbstoff (siehe daselbst). Das Lipochrom, auf gleiche Weise wie das vorige gewonnen, zeigt in Petrolätherlösung in dicker Schicht (140 mm) zwei Absorptionsbänder (480—465) und (454—444). Die Reaktion mit Schwefelsäure und Salpetersäure ist nur vorübergehend. Die Farbstoffe scheinen denen der Tremellineen sehr ähnlich zu sein; sie sind nach Zopf nicht identisch mit dem Daucuskarotin. Er zählt sie zu den sauerstoffhaltigen Karotinen (Karotininen)[3]). *Polystigma ochraceum* Wahlenbg. enthält einen gelben kristallisierten Farbstoff anderer Art.

4. Die Lipochrome einiger Becherpilze hat Bachmann[4]) untersucht, und zwar diejenigen von *Peziza bicolor* Bull. und *scutellata* L. Sie finden sich in Öltropfen der Zellen des subhymenialen Gewebes wie auch der Schlauchschicht (in den Paraphysen) und geben die typischen Farben-

1) Zopf, Die Pilze 1890, S. 145.

2) Zopf, ebenda S. 146.

3) Berichte d. botan. Gesellsch. 18, S. 466 (1900).

4) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 24.

reaktionen. Nach der gewöhnlichen Methode isoliert zeigen sie folgendes spektroskopisches Verhalten:

Peziza bicolor: 12 mm dicke Schicht (roher Farbstoff, konzentrierte Lösung in CS_2):

715; 679. I 497—476, II 460—446. 418.

Peziza bicolor: 75 mm dicke Schicht (verseifter Farbstoff, verdünnte Lösung in CS_2):

716; 688. I 486—473, II 454—446. 419.

Peziza scutellata: in 96 mm dicker Schicht (verseifter Farbstoff, sehr verdünnte Lösung):

685; 658. I 488—480, II 462—450. 426.

Das Pigment in den Paraphysen von *Peziza aurantia* Oed. ist zuerst von Sorby[1]) untersucht worden, welcher es Pezizaxanthin nannte. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff und zeigt zwei Absorptionsbänder. Nach Rosoll[2]) ist es in Weingeist und Äther leicht, schwerer in Benzol löslich, färbt sich mit Salpetersäure grün, HCl löst farblos, Alkali und organische Säuren wirken nicht ein.

Nach Zopf dürften auch in Ascoboleen sowie morchelartigen Discomyceten Lipochrome vorhanden sein. Von den ersteren kommen in Betracht: *Ascobolus pulcherrimus*, *Saccobolus Keroeni* Bond., *Ascophanus subfuscus* Bond., *A. Coemansii* Bond., *A. aurora* Bond. *und A. carneus* Bond. Von morchelartigen Pilzen hat Zopf[3]) zwei untersucht. Das Lipochrom von *Spathularia flavida*, welches namentlich im Hymenium reichlich vorhanden ist, läßt sich auch durch die beschriebene Verseifung gewinnen und zeigt in verdünnter Petrolätherlösung im Sonnenlicht zwei Absorptionsstreifen, den einen bei F (490—475), den andern zwischen F und G (456—444). Die Säurereaktionen treten ein. *Leotia lubrica* Pers. enthält außer dem Lipochrom noch einen spangrünen, kristallisierenden Farbstoff und einen gelbbräunlichen, vermutlich harzartigen Körper. Nach der Extraktion mit Alkohol und darauffolgender Verseifung zeigt das Lipochrom im Sonnenlicht in Petrolätherlösung (bei einer Schichthöhe von 25 mm) ein Absorptionsband bei 492—476 und bei 460—446. Die Reaktionen mit Schwefel- und Salpetersäure sind deutlich.

5. Ferner enthält *Ditiola radicata* einen mit dem Caloceralipochrom angeblich identischen Farbstoff. Auch Phykomyceten enthalten nach Zopf bisweilen gelbrote, hierher gehörige Pigmente[4]) wie z. B. *Mucor*,

1) Proceedings of the Royal Society of London 21, S. 457 (1873).

2) Monatshefte für Chemie 1884, S. 99.

3) Die Pilze 1890, S. 145.

4) Die Pilze 1890, S. 144; Beiträge zur Physiol. u. Morphol. niederer Organismen 1892, S. 3.

Pilobolus u. a. Endlich hat Zopf[1]) auch in Myxomyceten (*Stemonitis*, *Lycogala*) Karotine gefunden. Der Farbstoff von *Lycogala* gehört zu den Lipoxanthinen und zeigt im Spektrum 4 Absorptionsstreifen (»Tetralipoxanthin«).

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß die Lipochrome einander sehr ähnlich sind. Ob sie wirklich chemisch an die Fettsubstanzen gebunden sind, erscheint sehr fraglich, wenigstens ist noch kein Beweis dafür erbracht. Überhaupt sind sie in chemischer Hinsicht noch ganz unerforscht, was durch die Schwierigkeit, sie in größerer Menge zu isolieren und durch ihre meist amorphe Beschaffenheit erklärlich wird.

II. Gelbe und gelbrote Farbstoffe von nicht lipochromartiger Natur. Aus Hymenomyceten sind bisher folgende Farbstoffe erhalten worden:

1. Pantherinussäure, wurde von Böhm[2]) aus dem Pantherschwamm (*Amanita pantherina* DC.) dargestellt, dessen bräunliche Hutfärbung sie bedingt. Die Darstellung ist die gleiche wie die der Luridussäure (siehe unten). Sie kristallisiert in gelbbraunen Kristallkrusten, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. Die Reaktion ihrer Lösungen ist stark sauer. Geruch und Geschmack sind dem der Luridussäure ähnlich. Die verdünnte, wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Bleizucker- und Bleiessiglösung bewirken gelbliche Niederschläge, Silbernitrat einen spärlichen weißen, bald dunkel werdenden Niederschlag. Beim Neutralisieren mit Ätznatron tritt kein Farbenumschlag ein. Die neutrale Lösung gibt mit Eisenchlorid einen käsigen, schwarzen Niederschlag. Kupferazetat bewirkt eine dunkel smaragdgrüne Färbung. Beim Erhitzen der trockenen Substanz entsteht ein kristallinisches Sublimat, welches wahrscheinlich aus Bernsteinsäure besteht.

2. Luridussäure ist ebenfalls von Böhm[2]) dargestellt worden und zwar aus *Boletus luridus* Schaeff. Sie bedingt die rote Färbung der Röhrenmündungen des Hymeniums und des Stieles. Zur Gewinnung werden die alkoholischen Extrakte des getrockneten Pilzes, welche intensiv rot gefärbt sind, vom Alkohol durch Destillation befreit und der Rückstand zur Abscheidung von Harz und Fett in wenig Wasser gelöst, worauf sich bei längerem Stehen an einem kühlen Ort reichlich Mannit ausscheidet. Nach Beseitigung desselben verdünnt man mit Wasser und fällt mit Bleiessig. Die voluminösen Niederschläge werden gesammelt und gut gewaschen. Durch Zersetzung derselben mit Schwefelwasserstoff erhält man den Farbstoff, welcher aus Äther in schön bordeauxroten Nadeln

---

1) Flora 1889, S. 353; Berichte d. botan. Gesellsch. 9, S. 27 (1891).

2) Archiv für experiment. Pathologie u. Pharmakologie 19, S. 60 (1885).

kristallisiert. Der Körper ist stickstofffrei. Die Analyse ergibt im Mittel aus zwei Bestimmungen C = 48.53 % und H = 4.49 %. Die Luridussäure scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig zu sein, beginnt bei 155° zu schmelzen, ist aber erst bei 170° ganz flüssig und färbt sich dann dunkler, wobei gleichzeitig weiße Kristalle sublimieren, und der stechende Geruch der Bernsteinsäure auftritt. Das Sublimat ist in der Tat Bernsteinsäure. Die wässerige Lösung ist auch bei großer Konzentration nicht eigentlich rot, sondern tief gelbrot, in stärkerer Verdünnung strohgelb gefärbt. Die sehr verdünnte wässerige Lösung gibt mit einem Tropfen Sodalösung eine smaragdgrüne Färbung, welche allmählich tief indigoblau wird und beim Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure in Purpurrot übergeht. Da die schwach alkalische Lösung sich an der Luft rasch blau färbt, so ist die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit der spontanen Blaufärbung, welche beim Zerbrechen des Pilzes auftritt, nicht ausgeschlossen (siehe S. 173). Konzentrierte Salpetersäure reagiert lebhaft, die Flüssigkeit wird kirschrot, und diese Färbung verschwindet bei längerem Stehen. Die Luridussäure ist eine schwache Säure. Bleiazetat fällt sie in Form eines orangeroten Pulvers, das beim Trocknen olivengrün wird und in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform unlöslich ist, während die frei Säure in den genannten Lösungsmitteln sich leicht mit gelber Farbe löst. Die Lösung hat einen widerlich adstringierenden Geschmack. Die Säure selbst besitzt auch einen eigenartigen, unangenehmen Geruch. Sie färbt die Epidermis dauernd gelb. Ätzende und kohlensaure Alkalien, Baryt und Ätzkalk wirken zersetzend, Kupferazetat gibt einen schmutzigbraunen Niederschlag. Da die verdünnte wässerige Lösung sich mit Eisenchlorid purpurviolett färbt, so glaubt Böhm, daß die Luridussäure ein den Phenolen nahestehender Körper ist.

3. Ein gelbes Pigment von *Boletus scaber* L., wurde von Bachmann[1]) untersucht. Es findet sich im Zellinhalt. Zur Gewinnung läßt man die Huthaut junger Pilze einen Tag mit Wasser mazerieren, wobei die anfangs gelbrote Lösung braun wird (der Pilz selbst bräunt sich nach dem Zerschneiden auch an der Luft). Man fällt den Schleim (Viscosin) durch Alkohol und dampft ein. Der Farbstoff bildet eine rote, amorphe Substanz, welche in Wasser und wässerigem Weingeist, nicht aber in 96 % igem Alkohol und Äther löslich ist. Essigsäure, Bleiazetat, Zinnchlorid, Alaun, konzentrierte Alkalien und Säuren geben keine sichtbare Reaktion. Spektroskopisch charakterisiert sich der Farbstoff dadurch, daß die einseitige Absorption der blauen Hälfte des Spektrums weit nach rechts reicht. Er absorbiert das Grün bei einer Konzentration und

---

1) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 26.

Schichtdicke, bei der die verwandten Pigmente bloß Violet und Blau auslöschen. Eine 10 % ige Lösung gibt bei einer Schichtdicke von 150 mm Absorption des ganzen Spektrums,

bei 100 mm Schichtdicke			673. — 591.
»	75 »	»	675. — 589. 548.
»	37 »	»	675; 657. — 531; 516.
»	15 »	»	706; 681. — 514; 472.

4. Farbstoff von *Hygrophorus*-Arten. Bachmann[1]) hat den Farbstoff von *H. conicus* Scop., *H. puniceus* Fr., *coccineus* Schad. und *hypothejus* Fr. untersucht. Die drei erstgenannten Arten enthalten denselben an der Innenlamelle der Membran, und zwar in ungleicher Menge, so daß *H. conicus* gelb, *H. puniceus* und *coccineus* scharlachrot gefärbt erscheinen. Zur Gewinnung zieht man den Hut mit wenig Wasser aus. Der Farbstoff ist in 96 % igem Alkohol und Benzol unlöslich, in wässerigem Weingeist nicht leicht löslich. Man dampft die wässerige Lösung ein und zieht den Farbstoff mit 50 % igem Alkohol aus. Die hellgelbe Lösung gibt beim Eindampfen eine gelbe, schmierige Substanz, deren wässerige Lösung von Schwefelsäure rötlich, von Natronlauge blaßgelb gefärbt wird und sich schließlich entfärbt. Bleiazetat erzeugt eine fleischrote Fällung, welche in verdünnter Essigsäure nicht völlig löslich ist. In spektroskopischer Beziehung verhält sich der Farbstoff folgendermaßen (in 10 % iger Lösung):

Schichthöhe	150 mm	705, 672. — 515; 497.
„	75 »	705, 685, 515, 479.
„	37 »	714, 688, 471, 447.
„	15 »	714, 693, 439, 427.

Der Farbstoff ist sehr ähnlich dem gelben Pigment einiger *Russula*-Arten, doch unterscheidet er sich durch seine Reaktion auf Schwefelsäure und Alkalien.

Der Farbstoff von *H. hypothejus* Fr. ist gelbbraun, in Alkohol und Äther nicht löslich.

5. In *Russula integra* L. und *alutacea* A. S. findet sich nach Bachmann[2]) außer dem roten ein gelber Farbstoff, welcher in Wasser und 50 % igem Weingeist löslich ist. In manchen Exemplaren wiegt er so vor, daß der ganze Hut gelb aussieht; *Russula aurata* With. führt ihn nicht nur im Hut sondern auch im Fleisch, *R. foetens* Pers. enthält ihn ausschließlich, während *R. emetica* Fr. nur den roten Farbstoff aufweist. Aus der wässerigen Lösung wird der gelbe Farbstoff durch Bleizucker

1) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 25.

2) Ebenda S. 12.

als pulveriger Niederschlag gefällt. Durch Auflösen des Salzes in Essigsäure und Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff erhält man das gelbe Pigment reiner. Eine 10 % ige alkoholische Lösung absorbiert das Licht bei einer

Schichtdicke von	156 mm	bei	683, 659. — 543, 506.
»	» 75	»	689, 669—519, 468.
»	» 15	»	689, 669—454, 429.

6. Der gelbe Farbstoff der *Gomphidius*-Arten[1]) (siehe rote Farbstoffe) wird am besten aus den Stielen des *G. viscidus* L. und *glutinosus* Schaeff. mit Wasser oder 90 % igem Alkohol ausgezogen. Er ist in Äther unlöslich. Durch viel Salpetersäure wird die wässerige und alkoholische schwefelgelbe Lösung rot gefärbt, beim Neutralisieren kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Nach dem Abdampfen der mit Salpetersäure versetzten Lösung erhält man eine farblose Kristallmasse, welche sich mit Alkali sofort gelb färbt. Das spektroskopische Verhalten ist nicht charakteristisch, es ist nur eine einseitige Absorption vom violetten Ende bis ins Grüne sichtbar. (Verdünnte Lösung: Schichtdicke 25 mm: 681; 661—504, 497.) Die mit Salpetersäure versetzte rote Lösung läßt nur Rot durch. (Schichtdicke 48 mm: 675, 666—617, 598.) Über die Beziehung zum roten Gomphidiusfarbstoff siehe daselbst.

7. Inolomsäure[2]) kommt bei *Cortinarius* (*Inoloma Bulliardi* Pers.) vor und bewirkt im Verein mit einem rotgelben, trocknenden Fette die rote Färbung des Stiels und der Mycelstränge, wobei sie als Exkret der oberflächlichen Hyphen dieser Organe auftritt. Zur Darstellung extrahiert man den frischen Pilz mit absolutem Alkohol, läßt aus dem Extrakt den Mannit auskristallisieren und dampft die Mutterlauge zur Trockne ein. Von der blutroten Masse nimmt Wasser einen großen Teil auf, während ein rotgelbes Fett zurückbleibt. Den wässerigen Auszug dampft man ein und behandelt den Rückstand mit warmem Methylalkohol. Aus dieser Lösung fällt konzentrierte Schwefelsäure den Farbstoff als rote, kristallinische Masse aus. Man setzt Wasser zur Lösung und filtriert die Rohausscheidung ab, welche aus Alkohol umkristallisiert und hierauf mit Petroläther und Wasser gewaschen wird. Die Inolomsäure bildet kleine, mehr oder weniger ziegelrote, pleochroitische Kristalle, welche im dunkeln Felde des Polarisationsmikroskops mit scharlachroter Farbe leuchten, in Wasser, Petroläther und Benzin unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform wenig, in Eisessig ziemlich und in Methylalkohol leicht löslich sind. Die Lösungen zeigen rotgelbe, in dünner Schicht gelbe Farbe und eine ins Gelbgrünliche gehende Fluoreszenz. Bei

1) Bachmann, l. c. S. 17.
2) Zopf, Die Pilze 1890, S. 150.

Sonnenlicht in einer Schichthöhe von 12 mm untersucht, ergab die ziemlich konzentrierte Lösung zwei Absorptionsbänder, ein schmales, schwächeres bei E (533—520) und ein breites bei F (495—476), das nach beiden Seiten abgeschattet war. Die mäßig konzentrierte, wässerige Lösung nimmt mit Ätzalkalien eine veilchenblaue bis violette, unbeständige Färbung an, mit kohlensaurem Ammonium wird sie himbeerrot, mit kohlensaurem Natrium violett. Konzentrierte Mineralsäuren fällen den Farbstoff aus der alkoholischen Lösung in zinnoberroten Massen aus. Eisenchlorid färbt die Lösung olivenbraun (im reflektierten Lichte fast schwarz) Chlorkalk rot, dann violett, zuletzt tritt Entfärbung ein. Mit alkalischen Erden und Metalloxyden werden schön violette, rote oder ins Gelbliche gehende Salze gebildet, wodurch der Säurecharakter des Farbstoffs dokumentiert wird. Das Bleisalz ist violett, ebenso das Kupfersalz, das Silbersalz ist zinnoberrot.

8. Polyporsäure wurde von Stahlschmidt[1]) aus einer *Polyporus*-Art gewonnen, welche dem *Polyporus igniarius* nahesteht, und für welche Stahlschmidt den Namen *P. purpurascens* vorschlägt. Doch ist nach Zopf[2]) der *P. purpurascens* Pers. eine andere Spezies, da er den Farbstoff nicht besitzt. Der in Frage stehende Pilz wächst an kranken und abgestorbenen Eichen, ist rostgelb und färbt sich mit verdünntem Ammoniak prachtvoll tief violett. Der Farbstoff ist in großer Menge (bis zu 43%) darin enthalten. Zur Darstellung werden die zerkleinerten Pilze zuerst mit Wasser ausgelaugt, um Eiweißkörper u. dgl. zu entfernen, und dann so lange mit verdünntem Ammoniak in der Kälte behandelt, als sich dieses noch purpurn färbt. Die filtrierten Lösungen werden mit Salzsäure gefällt, die Polyporsäure gut mit Wasser ausgewaschen und in konzentriertester Kalilauge gelöst. Nach mehreren Stunden scheidet sich das Kaliumsalz als purpurnes Kristallpulver ab. Die braune Lösung wird abgegossen, die Kristalle sammelt man auf einem Asbestfilter und wäscht sie mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1.06—1.1 so lange, bis die Waschflüssigkeit anfängt, violett abzulaufen; sodann wäscht man mit 70%igem Alkohol, löst in kochendem Wasser, führt noch vorhandenes Alkali durch Kohlensäure in Pottasche über und dampft zur Kristallisation ein. Das Kaliumsalz wird einige Male umkristallisiert, dann seine Lösung mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die ausfallende Polyporsäure mit Wasser gewaschen, zuerst bei niederer Temperatur, dann bei 120° getrocknet. Statt das Kalisalz umzukristallisieren, wobei etwas Zersetzung auftritt, kann man das ursprünglich gefällte Salz mit Salzsäure zerlegen, die ausgeschiedene Säure mit Wasser waschen, in

---

1) Liebigs Annalen 187, S. 177 u. 195, S. 365.

2) Die Pilze 1890, S. 148, Fußnote 4.

Wasser suspendieren und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Kalilauge ins Kaliumsalz überführen, wodurch ein schädlicher Überschuß von Alkali vermieden wird.

Die Polyporsäure bildet ein lehmfarbiges Pulver, welches in Wasser, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig unlöslich, sehr wenig in Chloroform, Amylalkohol und kochendem, 95%igem Alkohol löslich ist. Aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert sie in kleinen, schellackfarbigen, rhombischen Tafeln, welche trocken Bronzeglanz zeigen. Die Säure ist wasserfrei, wird beim Reiben elektrisch, verträgt Erhitzen bis auf 200 bis 220°, schmilzt über 300° und sublimiert unter teilweiser Zersetzung, wobei ein eigentümlicher Geruch nach verbrennendem Eichenlaub und Bittermandelöl auftritt. Die Formel ist $C_{18}H_{14}O_4$, das Mittel aus 11 Analysen ergibt $C = 73.47\%$, $H = 4.76\%$, während die Theorie $C = 73.47\%$ und $H = 4.89\%$ verlangt. Die Salze können bis 200° erhitzt werden. Dieselben haben folgende Eigenschaften:

$C_{18}H_{12}O_4K_2 + 2H_2O$, monokline, purpurne Kristalle.

$C_{18}H_{12}O_4Na_2 + 2H_2O$, violette, büschelförmige Nadeln, das Kristallwasser entweicht erst bei 180°.

$C_{18}H_{12}O_4(NH_4)_2 + 2H_2O$, monokline, violette Nadeln.

Alle 3 Salze sind im Überschuß der betreffenden Alkalien schwer löslich.

$C_{18}H_{12}O_4Ba + 4H_2O$, wird durch Fällen der Kaliumsalzlösung mit verdünntem $BaCl_2$ erhalten; es bildet pfirsichblütfarbige Nadeln, welche in kaltem und heißem Wasser schwer löslich sind; bei längerem Kochen scheidet sich das Salz mit 2 Molekülen Kristallwasser in dunkelvioletten oder stahlblauen Kristallen ab.

$C_{18}H_{12}O_4Sr + 4H_2O$, ist dem vorigen ähnlich, geht beim Trocknen bei 120° in das Salz mit einem Kristallwasser über.

$C_{18}H_{12}O_4Ca + 3H_2O$, bildet hellviolette Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser in monoklin hellrote Kristalle übergehen. Bei 120° gibt es 2 Moleküle Wasser ab.

Alle 3 Salze geben das letzte Molekül Kristallwasser erst bei 180° ab.

$C_{18}H_{12}O_4Mg + 3H_2O$, violette Nadeln sehr schwer löslich in Wasser, beim Trocknen graugelb werdend.

$C_{18}H_{12}O_4Ag_2$, unlöslich in Wasser, gelb, der Polyporsäure selbst ganz ähnlich. Die meisten andern Salze der Polyporsäure sind unlösliche Niederschläge, und zwar ist das Aluminiumsalz matt violett und zersetzlich, das Eisenoxydsalz grünbraun, das Mangansalz grau, das Co-Salz schmutzigbraun, das Nickelsalz graugrün, das Bleisalz grün, das Zinksalz hellgrün, das Kadmiumsalz schmutzigweiß, das Kupfersalz dunkel olivgrün, das Quecksilberoxydulsalz schmutziggrün und das Platinsalz hellgelbbraun.

Der Methyläther, $C_{18}H_{12}O_4(CH_3)_2$, bildet sich leicht bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Säure bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 50—100°. Er bildet gelbrote Nadeln (aus kochendem 95%igem Alkohol), beim langsamen Kristallisieren prachtvoll morgenrote Kristalle mit purpurviolettem Oberflächenglanz. Der Schmelzpunkt ist 187°. Der Äthyläther, $C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, wird wie der vorige erhalten; er ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Aus ersterem kristallisiert er in gelben Nadeln, aus verdünnter Lösung in orangeroten Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 134°, bei höherer Temperatur destilliert er unzergesetzt.

Die Azetylverbindung, $C_{18}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf die Säure im geschlossenen Rohr bei 150—170°. Sie kristallisiert beim Erkalten in hochgelben Nadeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht löslich in einem Gemisch von 2 Teilen Eisessig und 1 Teil Alkohol. Der Schmelzpunkt ist 205°. Konzentrierte Salpetersäure bildet mit Polyporsäure ein Nitroprodukt vom Schmelzpunkt 230°, die Dinitropolyporsäure, $C_{18}H_{12}O_4(NO_2)_2$, deren Zusammensetzung im Mittel zu C = 56.10%, H = 3.77%, N = 7.36% gefunden wurde. Daneben bildet sich Benzoesäure und Pikrinsäure. Wird die aus der Salpetersäure mit Wasser gefällte Substanz ohne Reinigung getrocknet und unter 125° sublimiert, so ist das Sublimat Benzoesäure.

Wird die Polyporsäure längere Zeit mit mäßig starker Kalilauge gekocht, bis die violette Farbe verschwindet und dann die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, so fällt ein Gemisch zweier Körper heraus. Dasselbe wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, und die aus dem Wasser auskristallisierende Substanz durch Umkristallisieren gereinigt. Diese Säure, die Hydropolyporsäure, ist in Wasser und Alkohol löslich, schmeck zusammenziehend, ist eine kräftige Säure und entspricht der Formel $C_{18}H_{18}O_4$. Die Analyse gab im Mittel C = 72.55%, H = 6.18%, während die Theorie C = 72.48%, H = 6.04% verlangt. Die Salze dieser Säure zeigen folgendes Verhalten: $C_{18}H_{16}O_4K_2 + 4\,H_2O$ wird durch Neutralisieren der Säure mit Pottasche erhalten und bildet farblose, an der Luft verwitternde Prismen. $C_{18}H_{16}O_4Ba$, durch Neutralisation der Säure mit Ätzbaryt darstellbar, stellt schwer lösliche, quadratische Tafeln dar. $C_{18}H_{16}O_4Mn + 3\,H_2O$ wird aus dem Na-Salz mittels $MnSO_4$ erhalten (rötliche, schwerlösliche Nadeln). Das Silbersalz ist weiß und kristallinisch, das Kupfersalz ein unlöslicher, blauer Niederschlag, das Kobaltsalz bildet weiße, in kaltem Wasser unlösliche, in heißem etwas lösliche Nadeln, das Bleisalz ist ein weißer, amorpher Niederschlag. Der Methyläther, nach obigem Verfahren gewonnen, ist kristallisiert, der Äthyläther ölartig.

Die bei der Einwirkung von Lauge auf Polyporsäure erhaltene, in

Wasser unlösliche Substanz, kristallisiert aus siedendem Alkohol. Ihre Menge ist gering gegenüber der Polyporsäure. Sie schmilzt bei 156°, sublimiert ohne Zersetzung und zeigt im Mittel die Zusammensetzung: C = 82.68 %, H = 6.60 %, entsprechend der Formel $C_{20}H_{18}O_2$. Die alhoholische Lösung reagiert sauer und zersetzt Sodalösung. Die mit letzterem Reagens neutralisierte Säure gibt mit Silbernitrat einen weißen, kristallinischen Niederschlag, welcher 42.37 % Silber enthält gemäß der Formel $C_{20}H_{16}O_2Ag_2$.

Wird in ein kochendes Gemisch von Polyporsäure und verdünnter Salzsäure Kaliumchlorat in kleinen Portionen eingetragen, so scheidet sich beim Erkalten eine feste Masse aus, welche aus 3 Körpern besteht. Die eine Verbindung kann durch ihre Löslichkeit in Wasser von den anderen getrennt werden. Sie bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 108°, ist sublimierbar und saurer Natur. Ihre Zusammensetzung ist im Mittel C = 49.48 %, H = 3.16 %, Cl = 33.44 %, der Formel $C_{18}H_{14}Cl_4O_4$ entsprechend. Die beiden andern Verbindungen sind in Wasser unlöslich, hingegen in Alkohol löslich. Sie scheiden sich aus der alkoholischen Lösung aus, die eine in gelben Nadeln, die andere ölig. Die erstere wird durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 109—110°. Sie sublimiert ohne Zersetzung und entspricht der Formel $C_{16}H_{12}O_2Cl_4$ (im Mittel gefunden C = 50.43 %, H = 3.42 %, Cl = 37.86 %). Mit Kalilauge zersetzt sich der Körper. Die dritte ölige Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

Die Polyporsäure ist einer der wenigen, chemisch genauer untersuchten Pilzfarbstoffe. Sie gehört ihrem ganzen Verhalten nach sehr wahrscheinlich in die Gruppe der Anthrazenfarbstoffe. Sehr bemerkenswert ist noch folgender Umstand: Klingemann und Heusler[1]) konnten keine Pilze finden, welche die Polyporsäure enthielten, und auch Stahlschmidt selbst konnte im Eschweiler Walde (der ursprünglichen Fundstätte) keinen polyporsäureführenden *Polyporus* mehr auftreiben. Es scheint also, daß die Polyporsäure ein pathologisches Produkt des *Polyporus igniarius* Fr. ist, dessen Auftreten an bestimmte, derzeit noch unbekannte Bedingungen geknüpft ist. Normalerweise enthält der Pilz einen braunen Körper saurer Natur, welcher durch Ammoniak extrahiert werden kann, auch in Alkalien löslich ist, in allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln sich jedoch nicht löst und zum Unterschied von der Polyporsäure aus alkalischer Lösung durch Säuren nicht gefällt wird. Auch enthält dieser Körper Stickstoff. Es gelang nicht, die Säure rein darzustellen. Ein mit Wasser und Alkohol ausgekochtes, mit Äther gewaschenes und im Vakuum getrocknetes Präparat gab (im Mittel) bei

---

1) Liebigs Annalen 275, S. 89 (1893).

der Analyse C = 55.94%, H = 5.18% und N = 5.48, was der Formel $C_{36}H_{39}N_3O_{16}$ (C = 56.18%, H = 5.07%, N = 5.46%) entspricht.

9. Nach Harley[1]) findet sich ein der Polyporsäure ähnlicher Farbstoff, welcher ebenfalls gelb ist und sich mit Ammoniak violett färbt, im *Lactarius turpis* Weinm.

Von Farbstoffen niedriger organisierter Pilze sind zu erwähnen:

10. Der gelbe Farbstoff von *Peziza echinospora* Karst., welcher durch Acetaldehyd extrahierbar ist, eine amorphe, klebrige Masse bildet und sich auch in Alkohol löst. Er ist übrigens nicht weiter untersucht worden[2]).

11. Die gelben Farbstoffe des Mutterkorns wurden von Dragendorff[3]) beschrieben. Dieselben werden erhalten, indem man das mit Weingeist zur Gewinnung des Sklererythrins erschöpfte Mutterkorn mit kaltem Äther extrahiert. Aus demselben kristallisiert das Skleroxanthin in derben, gelben Kristallen, welche in Äther und Alkohol löslich sind. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisenchlorid eine violette, später blutrote Färbung. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Aus den Mutterlaugen von Skleroxanthin kristallisiert das Sklerokristallin in feinen, haarförmigen Nadeln. Durch warmen Äther wird es in Skleroxanthin verwandelt(?). Es gibt die gleiche Eisenreaktion und steht überhaupt dem vorigen Farbstoff sehr nahe. Seine Formel ist $C_{14}H_{14}O_6$.

Hier wäre vielleicht auch die Fuskosklerotinsäure Dragendorffs[4]) anzureihen, welche sich im Mutterkorn sowie das Sklererythrin in einer in Äther und Alkohol unlöslichen Form, also wohl als Salz vorfindet. Zu ihrer Darstellung behandelt man das gepulverte Mutterkorn mit Weinsäurelösung und zieht es hierauf mit Alkohol oder Äther aus, wobei viel Fett und bei Anwendung von Äther auch Skleroxanthin in Lösung geht. Man fällt zur Abscheidung des Fettes aus der Lösung nun Sklererythrin (siehe daselbst), Skleroxanthin und Fuskosklerotinsäure mit Petroläther. Der Niederschlag wird noch mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Nun behandelt man das Gemenge mit Äther, wobei das Skleroxanthin kristallinisch zurückbleibt oder, falls man in der Wärme arbeitet, sich beim Erkalten kristallinisch abscheidet; auch kann es von den beiden andern Körpern durch Behandlung mit 85%igem Alkohol, in welchem es ebenfalls sehr schwer löslich ist, getrennt worden. Das Gemenge von Sklererythrin und Fuskosklerotinsäure wird in der Lösung in 85%igem Alkohol mit überschüssigem Kalkwasser behandelt, wobei das Sklere-

1) Bulletin de la société mycologique de France 1896, S. 156.

2) Zopf, Die Pilze 1890, S. 151.

3) Siehe Sklererythrin.

4) Pharmazeut. Zeitschr. für Rußland 16, S. 609; Chem. Zentralblatt 1878, S. 125.

rythrin in Form seines violetten Kalksalzes ausfällt, während die Fuskosklerotinsäure bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe in Lösung geht. Man filtriert nun und dampft ein. Dann zerlegt man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (Essigsäure zerlegt nicht vollständig) und schüttelt mit Äther aus. Ist die Trennung vom Sklererythrin vollständig, so darf eine Probe der Ätherlösung, mit Kalkwasser geschüttelt, keinen violetten Niederschlag geben, sondern die wässerige Flüssigkeit muß gelb werden, während sich der Äther entfärbt. Auch darf die Ätherlösung mit einem Tropfen Lauge keine rote, sondern eine rein gelbe Färbung geben. Nunmehr wird die Ätherlösung eingedunstet und der Rückstand durch Auskochen mit Petroläther entfettet, worauf man in Äther löst und die Prozedur mit Petroläther 1—2mal wiederholt. Die Fuskosklerotinsäure ist nicht kristallisiert, gelb gefärbt, frei von Stickstoff, enthält nach dem Trocknen bei 40° noch 3.57% Wasser, das bei 110° entweicht. Die getrocknete Säure entspricht der Formel $C_{14}H_{24}O_7$. Sie ist wohl reichlicher wie das Sklererythrin im Mutterkorn enthalten, doch beträgt ihre Menge nicht mehr wie einige Zehntelprozente. Eine bedeutende physiologische Wirkung zeigt sie nicht. Das K-, Na- und NH_4-Salz sind in Wasser leicht löslich, ebenso das Ca-Salz, welches beständiger ist als das des Sklererythrins, weil es durch verdünnte Säuren nicht so leicht zerlegt wird. Schüttelt man eine Ätherlösung der Fuskosklerotinsäure mit Ammoniak, so färbt sich dieses sogleich gelb, während der Äther entfärbt wird. Sklererythrin geht im gleichen Fall erst nach längerem Schütteln in das Ammoniak über. Umgekehrt scheint es mit Lauge zu sein. In kleiner Menge angewendet, färbt sich dieselbe rot, während der Äther gelbgefärbt bleibt. Das Sklererythrin wird also leichter von Lauge gelöst wie die Fuskosklerotinsäure, und vielleicht läßt sich darauf eine Trennung der beiden Körper basieren.

12. Der gelbe Farbstoff des *Aethalium septicum* ist nach Reinke[1]) in Wasser, Alkohol und Äther löslich, läßt sich aus wässeriger Lösung mit Äther ausschütteln, ist amorph und absorbiert in alkoholischer Lösung alles Licht von $\lambda = 520$ an, ohne charakteristische Bänder zu zeigen. Es ist nicht sicher, ob dieser Farbstoff zu dem unlöslichen blauschwarzen Farbstoff, der sich in den Membranen der Äthaliumsporen findet, in chemischer Beziehung steht.

2. Rote Farbstoffe.

1. Der rote Farbstoff des Fliegenpilzes, welcher in und zwischen den Hyphen der Huthaut vorkommt, ist zuerst von Schröter[2]) und Weiß[3]) untersucht worden. Er ist in Alkohol, schwerer in Wasser

1) Untersuchungen aus d. botan. Laborat. d. Universität Göttingen 1881, S. 43.

2) Beiträge zur Biologie 1. Bd., S. 116.

3) Wiener Akademieberichte 91, S. 447 (1885).

löslich, die rote Lösung zeigt grüne Fluoreszenz. Säuren und Laugen verändern seine Nuance nicht. Nach Zellner[1]) lassen verdünnte Lösungen die Lichtstrahlen von 705—595 durch, konzentrierte Lösungen fast nur rotes Licht. Neutrales und basisches Bleiazetat fällen unvollständig, die Fällungen sind in heißem Wasser ziemlich löslich, Kupferazetat fällt unvollkommen, Laugen, Ätzbaryt, Magnesiumazetat, Eisenchlorid und Silbernitrat fällen nicht. Griffiths[2]) hat dem Farbstoff den wenig passenden Namen Amanitin gegeben[3]). Er soll in Wasser unlöslich, dagegen in Chloroform und Äther löslich sein und die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_6$ (C = 66.86 %, H = 5.64 %) besitzen; daneben wurde noch ein ätherlöslicher grüner Farbstoff der Formel $C_{29}H_{20}O_{10}$ gefunden. Der rote Farbstoff wird gewonnen, indem man die Chloroformlösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Chloroform aufnimmt und den Prozeß wiederholt.

2. Das Russularot ist in den Zellwänden der Hüte von *Russula*-Arten (*R. integra* L., *emetica* Fr., *alutacea* Pers., *aurata* With.) enthalten und wurde von Weiß[4]), Schröter[5]) und Bachmann[6]) untersucht. Zur Gewinnung zieht man den zerkleinerten frischen oder getrockneten Hut mit kaltem Wasser aus, fällt Schleim- und Eiweiß durch Alkohol und dampft die rosenrote Lösung ein. Der Farbstoff ist amorph, dunkelrot, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung des Farbstoffs von *R. integra* L. fluoresziert schön blau bis blaugrün, in konzentriertem Zustand läßt sie nur rotes Licht durch, in verdünnterer Lösung auch Orange und Gelb. Bei weiterer Verdünnung treten nach Bachmann zwei Absorptionsbänder im Grün auf (bei 577—538 und 525—505), auf der linken Seite des Spektrums beginnt die Absorption bei 677 und steigt bis 714; im Violett ist alles Licht bei 439 ausgelöscht. Bei weiterer Verdünnung oder Verringerung der Schichtenhöhe werden die Absorptionsstreifen schmäler, das erste Band ist stets dunkler wie das zweite. Im gelösten Zustand ist das Pigment sehr unbeständig, besonders im Lichte, der feste Farbstoff hält sich monatelang. Durch Alkalien und Schwefelammon wird er sofort, durch Ätzbaryt langsam gelb gefärbt. Diese gelbe Lösung zeigt im Spektralapparat einseitige Absorption des blauen Endes. Mit wenig Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure versetzt, wird die Lösung mehr gelbrot und

1) Monatshefte für Chemie 1906, S. 106.
2) Comptes rendus 122, S. 1342 (1896) und 130, S. 42 (1900).
3) Siehe S. 58 und 71.
4) Beiträge zur Biologie 1. Bd., S. 116.
5) Wiener Akademieberichte 91, S. 446 (1885).
6) Pilzfarbstoffe, Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 11.

verliert die Fluoreszenz. Diese Lösung zeigt folgendes spektroskopisches Verhalten:

Schichtdicke 17 mm 674; 655. I 547—521, II 503—494; 423.
» 50 » 674; 665. I 551—517, II 506—488.

Durch vorsichtige Neutralisation kann man den ursprünglichen Farbstoff wieder herstellen, die blaugrüne Fluoreszenz kehrt zurück, und die beiden Absorptionsstreifen, welche durch den Säurezusatz merklich nach rechts verschoben wurden, rücken an die alte Stelle. Allein ein geringer Überschuß von Alkali zerstört den Farbstoff. Auch saure Lösungen zersetzen sich bald, und zwar, wie es scheint, in einen hellroten und in einen blauen Farbstoff, welch letzterer weder in Wasser, noch Äther oder Alkohol, wohl aber in Eisessig löslich ist. Die letztere Lösung zeigt ein Absorptionsband bei 660—621. Auch das ursprüngliche Russularot ist in Eisessig löslich, welcher es auch langsamer angreift wie die Mineralsäuren und zu seiner Extraktion dienen könnte. Außer in den genannten Spezies dürfte der Farbstoff auch in *Russula nitida* Pers., *chamaeleontina* Fr. und *nauseosa* Pers. enthalten sein. Neben dem roten Pigment findet sich in vielen der genannten Arten auch ein gelber Farbstoff, und es zeigt sich, daß bald der eine, bald der andere vorwiegt (siehe Russulagelb). Die Untersuchung des roten Farbstoffs von *Russula rubra* DC., welche Phipson[1]) durchführte, ergab ganz ähnliche Resultate, wie sie oben bei den andern Arten beschrieben wurden. Phipson nannte den Farbstoff Ruberin.

3. Den roten Farbstoff von *Gomphidius viscidus* L. und *glutinosus* Schaeff. hat Bachmann[2]) untersucht. Er ist in den Wandungen der bastartigen Hyphen vorhanden, welche unter dem oberflächlichen Gallertfilz der Huthaut eine besondere Schicht bilden. Außer diesem roten ist noch ein gelber Farbstoff vorhanden, welcher mit dem ersteren in genetischer Beziehung steht (siehe gelbe Farbstoffe). Der rote Farbstoff ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther löslich, in Wasser nicht. Er stellt eine rotbraune, klebrige, harzige Masse dar, welche durch Säuren und Alkalien nicht verändert wird. Kocht man die konzentrierte alkoholische Lösung mit einer genügenden Menge 30 % iger Kalilauge, so kann das Pigment durch Chlornatrium ausgesalzen oder mit Wasser in braunen Flocken gefällt werden. Letztere lösen sich in Äther mit brauner Farbe. Din rote Lösung des Farbstoffs färbt sich auch an der Luft braun. Dieser braune Körper ist noch in Äther, aber nicht in Alkohol löslich. Das Absorptionsspektrum ist nicht charakteristisch; in nicht zu dicker Schicht (50 mm) ist das Licht von einer 10 %igen Lösung von 722—641

1) Chemical News 5, S. 199 (1882); Chem. Zentralblatt 1882, S. 803.

2) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 17.

absorbiert, sichtbar bleibt rot, bei größerer Verdünnung auch orange und gelb. Bei 25 mm Schichtdicke ist das spektroskopische Verhahalten dieses: 703; 680. I 923—567. — 485. Der braune Farbstoff ist sehr ähnlich, auch er zeigt einseitige Absorption der blauen Hälfte des Spektrums mit langem Schatten im Grün. Eine 10%ige Lösung zeigt bei einer

Schichtdicke	von	100	mm	Absorption	bei	685—625,
»	»	70	»	»	»	685—601, 540,
»	»	37	»	»	»	684, 664—541, 495.

Der rote Farbstoff geht aus dem gelben (siehe S. 146) durch Oxydation hervor, so z. B. durch Salpetersäure und BaO_2; umgekehrt verwandeln Reduktionsmittel den roten in den gelben Farbstoff. So färbt sich die rote ätherische Lösung bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure gelb. Auch wird der Pilz selbst (*G. viscidus*), dessen frische Bruchfläche gelb ist, rasch an der Luft rot, und eine alkoholische Lösung der gelben Stielbasis von *G. glutinosus*, welche anfangs die gleiche Farbe zeigt, färbt sich im Verlauf einiger Stunden blutrot. Der Vorgang ist fermentativer Natur. Wenn man nämlich die alkoholische Lösung des gelben Farbstoffes eindampft, so scheiden sich braune bis schwarze Körnchen ab, welche aus dem roten harzartigen Farbstoff bestehen. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so geht der unzersetzt gebliebene gelbe Farbstoff in Lösung, während der rote in Form dunkler Körnchen zurückbleibt. Die gelbe Lösung oxydiert sich nun an der Luft nicht mehr, wahrscheinlich weil das oxydierende Ferment, welches den Prozeß verursacht, durch das Eindampfen und die Wirkung des Alkohols zerstört worden ist.

4. Der rote Farbstoff des *Lactarius deliciosus* L., welcher sich im Inhalt der Milchsaftgefäße vorfindet, ist chemisch noch nicht untersucht[1]).

5. Der rote Farbstoff des Samtfußes (*Rhymovis atrotomentosa* Batsch.) ist einer der wenigen chemisch genauer untersuchten Farbstoffe. Er findet sich in Form dunkler Kristallblättchen an den Haarzotten, welche den Samtüberzug des Fußes bilden, zum Teil auf der Hutoberfläche und auch zwischen den Hyphen des Fleisches. Mikrochemisch wird er daran erkannt, daß er, mit Ammoniak oder verdünnter Lauge behandelt, augenblicklich mit braungrüner Farbe in Lösung geht. Übrigens ist er zum Teil als farblose Hydroverbindung vorhanden, welche erst beim Liegen an der Luft braun wird. Nach Thörner[2]) wird der getrocknete und zerriebene Pilz mit Äther erschöpft; nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man eine braune Kristallmasse, welche zur weiteren Reinigung mit Alkali ausgekocht wird. Die alkalische Lösung schüttelt man zur Beseitigung

1) Wiener Akademieberichte 91, S. 194 (Weiß).
2) Berliner Berichte 11, S. 533 (1878) und 12 S. 1630 (1879).

von Verunreinigungen mit Äther aus und fällt den Körper mit Salzsäure. Diese Prozedur wird einige Male wiederholt und der Körper zur völligen Reinigung aus kochendem Alkohol oder kochendem Eisessig umkristallisiert. Er bildet dunkelbraune, metallisch glänzende Blättchen, ist in Alkohol und Eisessig mit roter, in Alkali mit grüngelber Farbe löslich, in Wasser, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt über 360°. Der Körper sublimiert sehr schwer in mikroskopischen, gelben Tafeln. Die alkoholische Lösung färbt sich, mit Ammoniak versetzt, schön violett und kristallisiert in Form kleiner, grüner Nadeln aus. Mit viel Alkali wird die Lösung blau, grün, endlich gelb. Mit Zinkstaub entfärbt sich die alkalische Lösung und wird an der Luft wieder gelbgrün. $KHSO_3$ wirkt nicht ein. Die Zusammensetzung des Pigments entspricht der Formel $C_{11}H_8O_4$ (gefunden im Mittel C = 64.5%, H = 4.18%). Das spektroskopische Verhalten ist charakteristisch. Das Spektrum der oben erwähnten violettroten ammoniakalisch-alkoholischen Lösung zeigt ein Absorptionsband im Gelben, bei 30 mm Schichdicke: 716, 686, I 627—554, 461; die rote alkoholische Lösung zeigt Absorption im äußeren Rot und eine zunehmende Absorption des stärker brechbaren Teils, welche zwischen D und E beginnt. Kocht man eine heiße alkoholische Lösung des Körpers mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak, so fällt das Ammoniumsalz als schmutziggrüner Niederschlag aus. Es wird filtriert und einige Male mit Alkohol ausgekocht. Es bildet ein schmutziggrünes Pulver, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform, Benzol, Toluol, kaum löslich in kochendem absoluten Alkohol und Aceton, löslich in Wasser und verdünntem Alkohol mit violetter Farbe. Durch Säuren oder schon beim Verdunsten der alkoholischen Lösung an der Luft regeneriert sich wieder der ursprüngliche Körper. Die Lösung des Ammonsalzes gibt mit vielen Metallsalzen Fällungen, so mit Chlorkalzium einen flockigen, schmutzigroten, mit $MgSO_4$ einen grünen, kristallinischen Niederschlag, mit Bleiazetat eine braungrüne, mit Eisenchlorid eine schwarze, mit Sublimat eine dunkelgrüne, mit Alaun eine braunschwarze, mit Kupfervitriol eine rotbraune, mit Platinchlorid eine braune, mit Silbernitrat eine schmutziggrüne Fällung, mit Soda eine grünbraune Färbung. Die Benzoylverbindung, durch Erhitzen des Chinons mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 160—170° im geschlossenen Rohr erhalten, läßt sich schwer reinigen (aus Alkohol-Chloroformgemisch). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 285°, wobei Verkohlung eintritt.

Die Oxydation mit Chromsäureanhydrid und Eisessig oder konzentrierter Salpetersäure gab keine Resultate. Besser wirkt verdünnte Salpetersäure (1.2 spez. Gewicht) im Verhältnis von 100 ccm auf 1 g der Substanz und Zusatz von 200 ccm Wasser. Man erwärmt eine

halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert von einem unlöslichen Körper ab und kann im Filtrat Pikrinsäure und Oxalsäure mit den gebräuchlichen Reagenzien nachweisen. Das unlösliche Produkt ist ein Nitrokörper, pulverig, von gelber Farbe, in wässerigen Alkalien und Ammoniak mit roter Farbe löslich, aus der Lösung in gelben Flocken fällbar. Die Ammonverbindung ist auch in Alkohol löslich. Der Körper schmilzt bei 255—260° unter Zersetzung, ist unlöslich in Petroläther, kaum löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen mit wässerigem Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit im Rohr auf 150—160° erhält man eine geringe Menge brauner, metallisch glänzender Nadeln (Chinhydron?), unlöslich in allen Lösungsmitteln, durch Alkali wieder in den ursprünglichen Körper überführbar. Thörner hält den letzteren für ein Chinon. Erwärmt man die alkoholische Lösung auf dem Wasserbad mit Zink und Salzsäure, oder erhitzt man den Körper mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr, so erhält man eine graugelbe Masse, welche zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht wird. Sie ist kristallinisch, in allen Lösungsmitteln unlöslich und geht beim Behandeln mit Alkalien oder beim Kochen mit Alkohol, Aceton oder Wasser wieder in das Chinon über. Sie stellt also ein Hydrochinon dar. Versetzt man das alkoholische Filtrat von der Zinkreduktion mit Wasser, so fällt ein weißer Körper aus, der, zweimal aus Äther umkristallisiert, bei 162—164° schmilzt. Dieser Körper wird durch Oxydation mit Lauge und Eisenchlorid oder Chromsäuremischung nicht ins Chinon zurückverwandelt. Er scheint für die weitere Konstitutionsermittlung wichtig zu sein. Aus der Formel und dem ganzen Verhalten schließt Thörner, daß in dem Pigment ein Naphthochinon vorliege, welches große Ähnlichkeit mit dem von Liebermann[1]) untersuchten Dioxynaphthochinon besitzt, und dem die vorläufige Formel $C_{10}H_3(O_2)CH_3(OH)_2$ gegeben werden kann. Für das Vorhandensein der Methylgruppe spricht das Auftreten großer Mengen von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff bei der Zinkstaubdestillation, wie es auch schon Keußler[2]) bei der Chrysophansäure, beim Emodin usw. bemerkt hat.

6. Der rote Farbstoff des Gürtelfußes (*Telamonia armillata* Fr.) ist ein Exkret in Gestalt zinnoberroter Kristalle, welche die Ringe um den Stiel und einzelne Flecken auf der Huthaut bilden. Nach Bachmann[3]) ist er in Alkohol und Äther unlöslich, dagegen löst er sich in wässerigen oder alkoholischen Laugen und nimmt dabei eine rotviolette, bald in dunkles Gelb übergehende Färbung an. Durch Säuren wird er aus

1) Annalen der Chemie und Pharmazie 162, S. 328.

2) Pharmazeut. Zeitschr. für Rußland 1878, S. 257, 289, 321, 353.

3) Pilzfarbstoffe, Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 14.

dieser Lösung in roten Flocken gefällt, während ein gelber Farbstoff in Lösung bleibt. Die schwach alkalische, alkoholische Lösung besitzt im Spektrum zwei Absorptionsbänder im Grün, von denen das zweite das dunklere ist. Die verdünnte Lösung zeigt bei einer Schichtdicke von

110 mm Absorption bei 716; 618. I 570—540; 525.
55 » » » 727; 685. I 564—540, II 524—491; 460.
38 » » » 727; 685. I 558—541, II 534—479; 425.

Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten kugelige und schalige Absonderungen aus, welche unter dem Mikroskop radialfaserige Struktur aufweisen, in Äther, Benzol und Chloroform nicht löslich sind und in verdünntem Alkali und ammoniakalischem Alkohol mit roter bis blauer Farbe sich lösen. Die alkalische Lösung des ursprünglichen Farbstoffes bräunt sich am Licht und wird durch reduzierende Mittel (Natriumamalgam, Schwefeldioxyd, Zinkstaub) entfärbt. Das Pigment ist sehr wahrscheinlich ein Abkömmling des Anthrachinons.

7. Die Thelephorsäure ist der in den Membranen der Thelephoren (*Th. palmata* Scop., *flabelliformis* Fr., *caryophyllea* Schaeff., *terrestris* Ehrh., *coralloides* Fr., *crustacea* Schum., *intybacea* Pers. und *laciniata* Pers.) vorkommende Farbstoff. Er ist neuerdings auch im *Hydnum ferrugineum* Fr. und *repandum* L. gefunden worden. Nach Zopf[1]) enthalten die Fruchtkörper der Thelephoren mindestens drei Farbstoffe: Thelephorsäure, ferner einen gelben, sauren, in Wasser löslichen, nicht kristallisierenden Farbstoff und eine gelbe Harzsäure. Letztere findet sich nicht nur in der Membran, sondern auch im Zellinhalt. Die Thelephorsäure stellt man dar, indem man die getrockneten Pilze mit Alkohol extrahiert. Der Abdampfrückstand wird mit Äther, Chloroform, Methylalkohol, kaltem und heißem Wasser behandelt, um fremde Körper zu beseitigen, und schließlich aus heißem Alkohol umkristallisiert. Das Pigment bildet indigblaue Kristalle, welche in heißem Alkohol mit weinroter Farbe löslich, in den oben genannten Solventien sowie in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Benzol unlöslich sind. Konzentrierte Schwefel- und Salzsäure lösen nicht, Essigsäure löst mit roter, Salpeter- und Chromsäure mit gelber Farbe. Alkalien lösen den Farbstoff nicht, verfärben ihn aber ins Hellblaue oder Blaugrüne. Die konzentrierte alkoholische Lösung des Pigments wird durch eine Spur Ammoniak prachtvoll blau, nach Säurezusatz wieder rot, mit Alkali blau, dann grün, schließlich gelblich gefärbt. Kalkwasser färbt tiefblau, bald scheidet sich ein blauer (trocken grauvioletter) Niederschlag aus. Mit Zinnoxyd entsteht eine rosenrote Trübung, mit Bleiazetat ein blauer, mit Sublimat ein violetter Niederschlag,

1) Die Pilze 1890, S. 154; Botan. Zeitg. 1889 Nr. 4—6.

mit Eisenchlorid eine blaue, dann olivengrüne Färbung. Das Pigment ist also offenbar saurer Natur. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Ammoniak und fügt dann Metallsalze hinzu, so erhält man ebenfalls charakteristische Reaktionen: mit Sublimat einen blauen, kristallinischen, mit Eisenchlorid einen flockigen, grünbraunen, mit Bariumchlorid einen olivgrünen, mit Bleiazetat, Magnesiumsulfat und Alaun blaue, kristallinische Niederschläge, mit Kupfervitriol einen violetten, kristallinischen, mit Silbernitrat einen dunklen, feinkörnigen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder mit SO_2 tritt Entfärbung der Lösung ein. Dieselbe fluoresziert nicht. Eine frische, ganz konzentrierte Lösung in 13 mm dicker Schicht gibt ein sehr breites Absorptionsband ohne scharfe Begrenzung bei F. Die Endabsorption beginnt am roten Ende bei a, am violetten kurz vor h, bei 63 mm Schichtdicke wird nur Rot und Ultrarot durchgelassen, bei 100 mm nur düsteres Rot etwa von B bis C.

8. Der rote Farbstoff von *Clavaria fennica* (?) ist nach Schneider[1]) in Glyzerin, Alkohol und Wasser löslich. Die wässerige Lösung ist orange und fluoresziert rot. Das Absorptionsspektrum zeigt eine Verdunklung des äußeren Rot und des Violett.

9. Von Farbstoffen der Gastromyceten ist die Rhizopogonsäure der Schweinetrüffel (*Rhizopogon rubescens* Corda) zu erwähnen. Nach Oudemans[2]) legt man die Pilze, um sie zu entwässern, in Alkohol, extrahiert sie dann mit Äther und kristallisiert den Rückstand des Ätherextraktes aus Alkohol um. Das Pigment bildet rote Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Ein Teil löst sich bei 16° in 49.2 Teilen Alkohol von 90.3%. Das Pigment löst sich in Alkalien, die entstandenen Alkalisalze werden beim Erhitzen mit Wasser zerlegt. Der Säure soll die Formel $C_{14}H_{18}O_2$ zukommen. Das Alkalisalz $C_{28}H_{35}O_4K$ bildet dunkelviolette Kristalle. Der Körper dürfte wohl auch ein Anthrazenderivat sein.

10. Der Farbstoff von *Helvella esculenta* Pers. ist nach Schneider dem von *Clavaria fennica* ganz ähnlich (siehe daselbst).

11. Von Farbstoffen der Pyrenomyceten ist zunächst das Nectriarot anzuführen, welches in den Membranen der Schlauchfrüchte und der Konidienlager von *Nectaria cinnabarina* Tode enthalten ist. Es wurde von Bachmann[3]) untersucht. Zur Gewinnung pulverisiert man die Konidienlager sehr fein und zieht sie mit Schwefelkohlenstoff aus. Der Verdunstungsrückstand ist blaurot, in Alkohol, Äther, Benzol und Chloro-

---

1) Sitzungsber. der Schlesischen Gesellschaft für vaterl. Kultur 1873.

2) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 2, S. 155.

3) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 24.

form löslich, bläut sich mit konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, wird von Salzsäure nicht verändert und gibt mit Jodjodkalium keine Färbung. Die Lösung des Pigments in Schwefelkohlenstoff ist sehr lichtempfindlich und zeigt zwei Absorptionsbänder im Grünen; in 60 mm dicker Schicht zeigt das Spektrum Absorption bei

719, 705, I 587—543, II 528—491, 436.

Der Rohfarbstoff läßt sich verseifen (siehe Lipochrome). Man extrahiert die getrocknete Seife zunächst mit Petroläther, der ein wenig gelblichen Farbstoff aufnimmt, und zieht dann das Nectriarot mit Schwefelkohlenstoff aus. Es bildet im festen Zustand eine zerreibliche Masse von kupferroten, zu Klümpchen vereinigten Kügelchen, ist in Alkohol, Äther und selbst Schwefelkohlenstoff unlöslich, hingegen löslich in Laugen mit rötlicher, allmählich ins Gelbe übergehenden Farbe. Bachmann hält den Farbstoff für einen harzartigen Körper.

12. Das Mycoporphyrin Reinkes[1]) wird durch wiederholte Extraktion der abgestorbenen Sklerotien und Fruchtträger von *Penicilliopsis clavariaeformis* Solms. mit Alkohol gewonnen. Die alkoholische Lösung ist purpurn mit lebhafter, orangegelber Fluoreszenz. Beim Eindampfen kristallisiert der Farbstoff in roten Prismen. Sein optisches Verhalten ist sehr merkwürdig. Das scharfe und tiefe Absorptionsband I liegt zu beiden Seiten der D-Linie, das ebenfalls ziemlich dunkle Band II zwischen D und E, das schwache Band III zwischen b und F, durch einen Schatten mit Band IV verbunden, welches gleich hinter F beginnt. Das Fluoreszenzspektrum erstreckt sich von C bis kurz hinter D und hat zwei Helligkeitsmaxima, die aber nicht mit dem Absorptionsbande bei D koinzidieren. Die scharf hervortretenden Absorptionsmaxima und die Stärke der Fluoreszenz erinnern an gewisse Spaltungsprodukte des Chlorophylls, besonders an die Dichromatinsäure Hoppe-Seylers. In chemischer Hinsicht ist der Farbstoff nicht studiert worden.

13. Von Discomycetenfarbstoffen sind zwei etwas näher untersucht worden. Das rote Pigment der *Peziza sanguinea* Pers., von Bachmann[2]) Xylerythrinsäure genannt, findet sich in den Zellen des Mycels und der Becherfrucht, aber nicht an Fett gebunden. Es wurde schon früher von Schröter[3]) untersucht. Es durchtränkt auch die Membranen des infizierten Holzes. Zur Gewinnung zieht man das vom Pilzmycelium durchsetzte Holz mit 96% igem Alkohol aus, dampft ein und extrahiert mit verdünnter Lauge. Aus der rotbraunen Lösung kann der Farbstoff durch Säurezusatz gefällt werden. Er ist jedoch nicht ganz

---

1) Annales du jardin botanique de Buitenzorg 6, S. 73.

2) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 15.

3) Beiträge zur Biologie I, S. 117.

unlöslich in Wasser. Ferner löst er sich leicht in Alkohol, Äther, Chloral, Chloroform, Alkalien. Letztere sowie besonders Ammoniak färben das Pigment schön dunkelgrün, wenn nur sehr wenig Base zugesetzt wird, sonst verfärbt sich die Lösung rasch. Fluoreszenz ist nicht vorhanden. Das Spektrum des roten Farbstoffs ist wenig charakteristisch; eine 10%ige Lösung zeigt

bei 150 mm Schichtdicke Absorption bei 719, 629.
» 100 » » » » 720, 631—616.
» 75 » » » » 713, 687—619, 596.
» 15 » » » » 713, 687—557, 472.

Der grüne Farbstoff zeigt ein charakteristisches Verhalten:

Schichtdicke 25 mm 619, 585—515, 463.
» 15 » 671, 632. — 511, 452.

Er läßt nur rotgelbes, gelbes und grünes Licht durch, wenn man Lampenlicht verwendet. Im Sonnenlicht ist ein breites Absorptionsband im Rot zu sehen, die Lösung läßt nur grünes und ultrarotes Licht durch. Durch Bleiazetat wird der Farbstoff aus der mit Alkali neutralisierten Lösung als blaßgelbes Pulver gefällt. Der Farbstoff ist jedenfalls saurer Natur und ein Indikator (besonders für Ammoniak). Er ähnelt dem grünen Farbstoff von *Peziza aeruginosa* P. (siehe daselbst).

14. Um das rote Pigment von *Peziza echinospora* Karst. zu gewinnen, zieht man nach Bachmann[1]) die völlig reifen Becher mit Wasser aus, welches eine weinrote Färbung annimmt. Diese Lösung wird durch Mineralsäuren und Eisessig gelb, durch verdünnte Weinsäure rotgelb gefärbt. Bei Neutralisation mit Ammoniak kehrt die ursprüngliche Färbung zurück, der Farbstoff hat also die Eigenschaft eines Indikators. In Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löst sich der rote Farbstoff in verdünntem Alkohol. Die wässerige Lösung besitzt ein Absorptionsband im Grün. Die verdünnte, wässerige Lösung zeigt folgendes spektroskopisches Verhalten bei einer Schichthöhe von 60 mm: 709, 672, I 538—494, 472. Die mit Ammoniak versetzte Lösung zeigt nach Beseitigung dunkler Flocken eine Rosafarbe, welche im Spektrum ein Absorptionsband im Gelben zeigt. Die verdünnte Lösung zeigt folgende Absorption:

bei 20 mm Schichthöhe 689, 667, I 605. — 571—436.
» 60 » » 689, 675, I 627—556, 457, 440.

Außerdem ist noch ein gelber, in Azetaldehyd löslicher Farbstoff vorhanden (siehe S. 151).

1) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886. S. 14.

15. Bulgariin ist ein roter, wasserlöslicher Farbstoff von *Bulgaria* (Zopf)[1].

16. Ein roter Farbstoff kommt neben einem Lipochrom in den Sporen von *Uredo aecidioides* Müll., von *Coleosporium* und in den Keimschläuchen dieser Formen sowie des *Phragmidium violaceum* Schultz vor. Man kann ihn nach Müller[2]) nachweisen, indem man die Sporen in Glyzerin einlegt, wobei er allmählich in Form karminroter Nadeln und Säulen im Zellinhalt auskristallisiert. Wahrscheinlich ist er auch in anderen Uredineen vorhanden, ist aber weder chemisch, noch spektroskopisch untersucht.

3. Violette Farbstoffe.

1. In Hutpilzen sind violette Farbstoffe ziemlich verbreitet. Die violetten Pigmente scheinen wenig beständig zu sein. Spektroskopisch sind zwei Farbstoffe von Bachmann[3]) untersucht worden, nämlich die von *Inoloma violacea* L. und *Clitocybe laccata* Scop. Man kann die Farbstoffe durch Ausziehen der Hüte mit Wasser in Lösung bringen, doch färben sie sich infolge eines Oxydationsvorganges rasch braun, auch gelang ihre Isolierung nicht. Das Absorptionsspektrum ist charakteristisch; in verdünnter Lösung ergab sich:

Clitocybe laccata: 673, 664, I 639—614, II 599—589, III 560—543, 433, 430;

Inoloma violacea: 698, 680, I 650—626, II 599—583, III 555—547, 452, 428.

Die beiden Spektren sind so ähnlich, daß Bachmann daraus den Schluß zieht, die beiden Farbstoffe müßten identisch sein.

2. Der violette Farbstoff des *Lactarius deliciosus* L. ist neben einem gelben Farbstoff von Bachmann[4]) erhalten worden, indem er den Pilz mit Methylalkohol auszog. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten weiße Massen aus, welche abfiltriert werden, worauf man den Rest der Lösung eindampft. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert, welcher den Farbstoff mit blauroter Farbe aufnimmt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten eine rotbraune, amorphe Substanz, welche in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Chloroform löslich ist. Mineralsäuren färben die Lösung gelb, bei der Neutralisation tritt wieder die ursprüngliche Färbung auf. In dünner Schicht gibt die verdünnte ätherische Lösung im direkten Sonnenlicht 4 Absorptionsstreifen (Schichthöhe 30 mm): 684, 676, I 635—626, II 582—561,

---

1) Beiträge zur Physiologie usw. niederer Organismen 1892, S. 17.

2) Landwirtschaftl. Jahrbuch von Theil 1886, S. 719.

3) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 18.

4) Ebenda S. 19.

III 543—530, IV 512—487, 429. Die ätherische Lösung zersetzt sich bald. Reiner erhält man den Farbstoff, wenn man den Rückstand der ätherischen Lösung verseift, aussalzt und die Seife mit Petroläther ausschüttelt. Auch die Petrolätherlösung zersetzt sich bald. Sie gibt folgendes Spektrum (in verdünnter Lösung bei 18 mm Schichthöhe): 713, 683, I 644—630, II 594—574, III 559—527, IV 515—491, 435. Das Spektrum ist mit dem obigen sehr ähnlich, nur scheinen die Bänder nach links gerückt.

3. Die violetten Farbstoffe des Mutterkorns sind von Vauquelin[1]), Dragendorff[2]), Palm[3]) Tichomirow[4]) und Hartwich[5]) untersucht worden. Sie finden sich in den Zellwänden der peripheren Hyphen. Zur Darstellung des sog. Sklererythrins wird nach Dragendorff das zerkleinerte Mutterkorn mit Äther und sodann mit Wasser extrahiert, der Rückstand wird mit Weinsäurelösung eingedampft, getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Dieser Auszug wird von Alkohol befreit und dem Rückstand der Farbstoff mittels Äther entzogen. Die ätherische Lösung wird mit Petroläther versetzt, wobei sich das Sklererythrin ausscheidet. Durch neuerliches Auflösen in Alkohol, Abdampfen und gleiche Behandlung mit Äther und Petroläther gelingt die Reinigung; besser soll es sein, zur Reinigung die Kalkverbindung des Pigments mittels $Ca(OH)_2$ herzustellen, diese mit verdünnter Essigsäure zu zersetzen und mit Äther auszuschütteln. Die ätherische Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit Petroläther ausgekocht, das ungelöst Gebliebene wird in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Diese Prozeduren müssen eventuell wiederholt werden. Das so gewonnene Sklererythrin ist ein rotes Pulver, welches teilweise sublimierbar ist, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und verdünnten Alkalien, in letzteren mit Purpurfarbe. Kalzium- und Bariumhydroxyd fällen blauviolett, Aluminiumsulfat und Zinnchlorür lösen mit roter Farbe. Der Farbstoff zeigt in einer Lösung, welche man erhält, indem man den sauren, alkoholischen Auszug des Mutterkorns mit Ammoniak neutralisiert und filtriert, im Spektrum ein schwaches Band im Orange bis nahe an D und ein schärferes im Grün zwischen E und b. Nach Mjöen[6]) zeigt eine angesäuerte ätherische Lösung des Sklererythrins in dünner Schicht ein schmales Band links von E, ein breiteres links von F und Absorption des blauen und violetten Teiles, eine wässe-

1) Ann. de chimie et physique 3, S. 337 (1816).
2) Chem. Zentralblatt 1877, S. 350.
3) Zeitschr. für analytische Chemie 1883, S. 319.
4) Pharmazeut. Zeitschr. für Rußland 1885, S. 241.
5) Schweizerische Wochenschr. für Pharmazie 33, S. 13; Chem. Zentralblatt 1895, I, S. 498.
6) Zeitschr. für analytische Chemie 1897, S. 272.

rige, schwach ammoniakalische Lösung ein Band zwischen D und E, ein zweites rechts über E hinaus und ein drittes links von F. Dragendorff hält den Körper für einen Abkömmling des Anthrachinons. Derselbe Farbstoff findet sich auch in den beiden verwandten Spezies *Claviceps microcephala* Wallr. und *C. nigricans* vor[1]). Im Mutterkorn scheint er als Kalkverbindung, und zwar in den peripheren Zellen vorzuliegen. — Bei der Gewinnung des Sklererythrins mit Äther bleibt ein Rückstand, aus welchem mit verdünnter Lauge ein zweiter Farbstoff, das Sklerojodin, ausgezogen werden kann. Er wird aus der alkalischen Lösung mittels Säuren gefällt. Seine Zusammensetzung ist C = 64.0%, H = 5.75%, N = 3.87%. Er bildet ein blauschwarzes Pulver, welches in konzentrierter Schwefelsäure und verdünntem Alkali mit violetter Farbe löslich, hingegen in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform unlöslich ist. Der von Palm aus dem Mutterkorn durch Extraktion mit wässerigem oder alkoholischem, verdünntem Ammoniak gewonnene violette Farbstoff zeigt wesentlich andere Eigenschaften. Palm bestreitet die Meinung, daß der violette Farbstoff im Mutterkorn an alkalische Erden gebunden sei, vielmehr läßt sich die ammoniakalische Lösung desselben gänzlich durch Erdalkalien fällen. Absoluter Alkohol (mit oder ohne Essigsäurezusatz) und Äther lösen nicht, hingegen Wasser und Alkohol von 20—50%. Zusatz von Alkali, sowie von Schwefel-, Salz- oder Oxalsäure begünstigen die Löslichkeit. Bleiazetat gibt einen schiefergrauen Niederschlag, der mit konzentrierter Schwefelsäure rosenrot wird. Dem Bleiniederschlag läßt sich durch Ammoniak kein Farbstoff entziehen, wohl aber mit kalt gesättigter Boraxlösung oder Na_2HPO_4-Lösung. Letztere Flüssigkeiten entziehen auch dem Mutterkorn selbst den violetten Farbstoff; derselbe wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren, Essig- und Weinsäure in violetten Flocken gefällt.

Sklererythrin und Sklerojodin stehen jedenfalls zueinander in naher chemischer Beziehung.

Nachweis des Mutterkorns.

Da sich der Nachweis des Mutterkorns im Mehl vorzugsweise auf die Anwesenheit des Sklererythrins gründet, so seien hier in Kürze die wichtigeren analytischen Methoden zur Erkennung desselben angeführt:

Verfahren von Jacoby und Böttcher[2]).

Man digeriert das gepulverte Mutterkorn mit salzsäurehaltigem Methylalkohol, mischt den Auszug mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und dampft die ätherische Lösung ein. Der Rückstand ist bezüglich seines

1) Hartwich, Chem. Zentralblatt 1895, I, S. 498.
2) Chem. Zentralblatt 1880, S. 768.

Verhaltens zu KOH, Kalkwasser, $Al_2(SO_4)_3$, $SnCl_2$, $FeCl_3$ und Schwefelsäure zu prüfen (siehe oben).

Verfahren von Elsner[1]).

Man rührt das Mehl mit Wasser zum Brei an, extrahiert denselben mit Äther, filtriert und versetzt die Ätherlösung mit Oxalsäure, wobei eine rötliche Farbe auftritt.

Verfahren von Petri[2]) und Wolff[3]).

20 g Mehl werden so lange mit Alkohol gekocht, bis sich derselbe nicht mehr färbt, diese Lösungen werden beseitigt, und nun kocht man das Mehl mit Alkohol und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit vergleicht man mit einer in gleicher Weise aus Mutterkorn hergestellten. Auch kann man die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnen und den Farbstoff mit Äther, Benzol, Chloroform oder Amylalkohol ausschütteln. Im Spektrum zeigen sich 3 Absorptionsbänder, und zwar bei 90—99, 113—122 und bei 145, wenn K_α bei 26, D bei 70 und K_β bei 219 liegt.

Verfahren von Hoffmann-Hilger[4]).

10 g Mehl werden mit 20 g Äther und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) mehrere Stunden oder einen Tag im verschlossenen Kölbchen unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; dann filtriert man, bringt durch Auswaschen mit Äther wieder auf 20 g, setzt hierauf 10—15 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von Natriumbikarbonat zu und schüttelt, wobei sich die wässerige Flüssigkeit blaß- bis tief rotviolett färbt. Vorteilhaft ist es, die Mehlprobe zuerst mit einigen Tropfen 20%iger Lauge quellen zu lassen, bevor man mit dem säurehaltigen Äther extrahiert. Nach Hilger lassen sich mit dieser Methode noch 0.01—0.005% Mutterkorn im Mehl nachweisen. Er hält sie für die beste der bisher bekanntgemachten. Nach Schär[5]) wird das Verfahren noch schärfer, wenn man zuerst mit Chloralhydratlösung behandelt und dann mit Äther ausschüttelt. Die Lösung wird auf Natriumbikarbonatlösung geschichtet, wobei sich an der Grenzzone ein rötlicher Ring bildet. Lauck[6]) empfiehlt die Anwendung völlig wasserfreien Äthers, da die Farbenreaktion dann deutlicher ausfällt. Nach seiner Angabe kann man noch 0.05% Mutterkorn nahweisen. In Mutterkornextrakten, welche zumeist die Hoffmannsche Reaktion nicht geben, kann man nach Stich[7]) dieselbe erhalten, wenn

---

1) König, Analyse der Nahrungs- und Genußmittel 3. Aufl., II, S. 551.
2) Zeitschr. für analytische Chemie 1879, S. 211.
3) Ebenda 1879, S. 119.
4) Ebenda 1879, S. 120.
5) Ebenda 1890, S. 636.
6) Ebenda 1897, S. 273.
7) Ebenda 1902, S. 130.

man 1 g des Extraktes in 8 ccm Wasser löst, 1 g Natriumamalgam zufügt und dies einige (bis 12) Stunden einwirken läßt, worauf man mit saurem Äther extrahiert. Der Farbstoff wird also allmählich während des Liegens des Mutterkorns oxydiert. Die Hoffmannsche Methode kann auch quantitativ-kolorimetrisch benutzt werden.

Über den Nachweis bei Gegenwart von Blauholzauszug siehe Hartwich[1]), bei Gegenwart von Knöterich Ulbrich[2]).

Verfahren von Palm[3]).

Das Mehl wird getrocknet, mit dem 10—15fachen Gewicht Weingeist (von 35—40% Tralles) und einigen Tropfen Ammoniak bei 30—40° erschöpft, eventuell auch unter Erwärmen. Man preßt ab, filtriert, fällt vollständig mit Bleiessig aus, wäscht den Niederschlag und digeriert ihn mit kalt gesättigter Boraxlösung. Dieselbe färbt sich bei Anwesenheit von Mutterkorn violett und läßt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure den Farbstoff in violetten Flocken fallen. Man kann noch 0.05% Mutterkorn erkennen. Für noch schärfere Reaktionen verdunstet man den ersten Alkoholextrakt im Wasserbad bis zum dicken Sirup und extrahiert neuerdings mit 30—40grädigem Weingeist. Nach Hilger[4]) wird die Methode infolge der schlechten Filtrierbarkeit zeitraubend und ist nicht empfindlicher wie die Hoffmannsche.

Verfahren von Mjöen[5]).

Man erschöpft das Mehl mit Äther, indem man es mit immer neuen Mengen desselben schüttelt, extrahiert hierauf mit ammoniakalischem Alkohol, vereinigt diese Lösung mit der ammoniakalischen Ausschüttlung des Ätherauszuges und untersucht sodann spektroskopisch (siehe oben). In 1 g Mehl kann man noch 0.007 g Mutterkorn erkennen.

Im Brot läßt sich Mutterkorn nach der Hoffmannschen und ähnlichen Methoden nicht nachweisen. Palm (l. c.) verfährt so, daß er das Brot trocknet und pulvert, mit dem 10—15fachen Gewicht 40grädigen Alkohols gelinde 5—10 Minuten erwärmt und über Tierkohle filtriert. Das Filtrat wird eingedampft der Rückstand nochmals mit gleich starkem Weingeist ausgezogen, nochmals über Tierkohle filtriert und mit Bleiessig gefällt. Aus der Menge des Niederschlages kann man die Menge des Mutterkorns beurteilen, da der Niederschlag der Bleisalze bei gutem Mutterkorn 8% vom Gewichte desselben beträgt. Weniger als 1% Mutterkorn läßt sich nicht nachweisen.

Bezüglich des mikroskopischen Nachweises sei auf die Arbeiten von

1) Chem. Zentralblatt 1893, II, S. 893.

2) Zeitschr. für analytische Chemie 1894, S. 766.

3) Ebenda 1883, S. 319.

4) Chem. Zentralblatt 1886, S. 100.

5) Zeitschr. für analytische Chemie 1897, S. 272.

Hartwich[1]), Steenbusch[2]), Schär[3]), Hilger[4]), Konowaloff[5]) und Gruber[6]) verwiesen. Ihre Besprechung liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Der Nachweis des Mutterkorns durch die Trimethylaminreaktion ist auf S. 58 erwähnt, der Nachweis durch die Fettbestimmung, welcher sich darauf gründet, daß der Fettgehalt des Mutterkorns im Vergleich zu dem des Mehles ein sehr hoher ist (siehe S. 23), ist nicht empfindlich.

Zur Unterscheidung von frischem und altem Mutterkorn schüttelt man nach Koster und Bernbeck[7]) 2 g der Probe mit 5 ccm Äther, welcher bei frischem Mutterkorn ungefärbt bleibt, bei einjährigem sich gelb färbt. Bernbeck bemerkt, daß der Nachweis noch empfindlicher wird, wenn man den Rückstand des Äther- (Benzin- oder Schwefelkohlenstoff-)extraktes auf seine Reaktion prüft, da das Fett des Mutterkorns anfangs neutral, später sauer reagiert.

4. Nach Boudier[8]) ist ein violettes Pigment in den Endzellen der Paraphysen von *Saccobolus violaceus* vorhanden.

Erwähnt sei noch, daß ein violetter Farbstoff in *Oidium violaceum* Hart., einem Schimmelpilz, vorkommt[9]).

4. Blaue Farbstoffe.

Beständigere blaue Farbstoffe sind in Pilzen bisher nicht oft gefunden worden, so z. B. das Bulgareoeruleïn Zopfs[10]). Bezüglich der vorübergehend auftretenden Blaufärbung bei *Boletus*-Arten sehe man die später besprochenen Farbenveränderungen der Pilze nach.

Undeutlich blaugrün ist der Farbstoff der schwarzen Apothezien von *Bacidia muscorum*. Er wird durch Salpeter- und Salzsäure violett. Manche Pilze färben ihr Substrat mitunter blau, so z. B. *Dendroctenus ponderosae* das Holz von *Pinus ponderosa*[11]).

5. Grüne Farbstoffe.

1. Zwei intensiv grüne Farbstoffe sind aus *Peziza aeruginosa* Pers. dargestellt worden. Der eine derselben ist schon von Doebereiner[12])

---

1) Chem. Zentralblatt 1893, II, S. 893.

2) Berliner Berichte 16, S. 2449.

3) Zeitschr. für analytische Chemie 1890, S. 635.

4) Chem. Zentralblatt 1886, S. 100.

5) Chem. Zentralblatt 1893, II, S. 1112.

6) Zeitschr. für analytische Chemie 1897, S. 273.

7) Ebenda 1885, S. 468.

8) Zopf, Die Pilze 1890, S. 160.

9) Pringsheims Jahrbuch III, S. 496.

10) Beiträge zur Physiol. und Morphol. niederer Organismen, 2. Heft, S. 17 (1892).

11) Schenk, United states Department of Agricultur Bull. 36 (1903) und Chem. News 53, S. 277 (1886).

12) Schweiggers Journal 9, S. 160 (1813).

untersucht, später unter dem Namen Isoxylinsäure von Gümbel[1]), als Xylochlorsäure von Blei[2]), als acide xylochloërique von Fordos[3]) beschrieben worden. Er kommt in den Membranen der Mycelfäden, den Zellen der Schlauchfrüchte und Spermogonien vor und findet sich auch in dem von dem Pilze bewohnten faulen Holz. Nach Fordos ist das Pigment amorph, tiefgrün mit einem Stich ins Blaue und kupferiger Oberflächenfarbe. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Eisessig. Schwefel- und Salpetersäure lösen mit grüner Farbe, durch Wasser wird das Pigment aus diesen Lösungen gefällt. Alkalien bewirken eine gelbgrüne Färbung. Behandelt man eine Chloroformlösung des Farbstoffs mit verdünntem Ammoniak, so scheidet sich eine grüngelbe, in beiden Flüssigkeiten unlösliche Ammoniumverbindung aus. Gleiches geschieht bei Zusatz von Kalk, Soda und Bleiessig. Chlorwasser färbt die Chloroformlösung gelb, Zusatz von Ammoniak ergibt darauf Rotfärbung. Die Chloroformlösung des Pigments fluoresziert gelbgrünlich (Prillieux)[4]). Im Spektrum zeigen sich 3 Absorptionsstreifen, ein kräftiger im Rot, ein schwächerer im Orange und ein dritter, welcher das ganze Gelb einnimmt; Grün, Blau und Violett wird durchgelassen.

Ein zweiter, intensiv grüner Farbstoff, das Xylindeïn, ist von Rommier[5]) aus dem gleichen Pilz isoliert worden. Zum Unterschied von dem vorigen ist er in Wasser mit schönblauer Farbe löslich. Er ist amorph, in Alkohol, Methylalkohol Äther, Benzin und Schwefelkohlenstoff unlöslich. In 85%igem Alkohol wird er durch Pottasche und Traubenzucker reduziert. Seine wässerige Lösung wird durch Säuren (mit Ausnahme von Essigsäure) gefällt, ebenso verhält sich Kochsalz; Alkalien und Alkalikarbonate lösen ihn, wenn nicht im Überschuß zugesetzt, mit grüner Farbe. Kalk und Magnesia geben unlösliche grüne Lacke. Seide und Wolle werden blaugrün gefärbt. Nach Rommier hat der Körper die Zusammensetzung $C = 50.23\%$, $H = 5.33\%$, $N = 2.63\%$.

Das Xylindeïn Liebermanns[6]) scheint nicht mit dem gleichnamigen Körper Rommiers, sondern mit der Xylochlorsäure identisch zu sein. Er beschreibt den Körper als in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich. Er extrahierte ihn mit Phenol, kristallisierte ihn auch aus diesem Reagens um und erhielt ihn in Form kleiner, kupferglänzender, vierseitiger Plättchen, welche dem sublimierten

1) Flora 1858, Februarheft.
2) Archiv der Pharmazie 1858.
3) Comptes rendus 57, S. 50 (1863).
4) Bulletin de la société botanique de France 24, S. 169 (1877).
5) Comptes rendus 66, S. 108.
6) Berliner Berichte 7, S. 1102 (1874).

Indigo ähnlich sehen, in Anilin und konzentrierter Schwefelsäure löslich sind und, bei 110° getrocknet, C = 65.48%, H = 4.71% und N = 1% enthalten. Der N-Gehalt stammt wohl nur aus einer Verunreinigung.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht nicht mit Sicherheit hervor, ob zwei oder nur ein grüner Farbstoff vorhanden sind.

2. Ein spangrüner Farbstoff kommt in *Leotia lubrica* Pers., einer Helvellacee vor neben einem Lipochrom und einem gelbbräunlichen Pigment. Er findet sich im Hymenium und im Stiel. Nach Zopf[1] extrahiert man den Pilz mit 90%igem Alkohol, dampft ein und zieht den Rückstand mit Äthyl- und dann mit Methylalkohol aus, um die beiden anderen Farbstoffe zu beseitigen. Der grüne ungelöst gebliebene Körper ist kristallisiert, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin, Methylalkohol, löslich in heißem Wasser und verdünntem Alkohol. Die wässerige Lösung ist spangrün und wird durch Ätznatron in grauen Flocken gefällt. Die Kristalle lösen sich in konzentrierter Salpetersäure mit violettrötlicher Farbe, die bald ins Gelbe übergeht. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit olivgrüner, Eisessig mit blaugrüner Farbe.

6. Braune Farbstoffe.

Solche sind ebenfalls bei Pilzen ziemlich verbreitet, aber fast gar nicht untersucht. 1. Der bräunliche Farbstoff von *Polysaccum pisocarpium* Fr. ist Gegenstand einer Untersuchung von Fritsch[2] geworden. Er wird aus dem Pilz durch Extraktion mit Alkohol gewonnen und stellt nach der Reinigung eine amorphe, glasige Masse vor, welche aschenhaltig ist. Die Analyse ergibt nach Abzug der Asche C = 62.27%, H = 4.19%, Stickstoff und Schwefel fehlen. Durch Einwirkung von Salpetersäure (spez. Gewicht 1.3) erhält man Pikrinsäure und Oxalsäure. Konzentrierte Schwefelsäure führt in der Wärme den Körper in eine Sulfosäure über, welche nach der Kalischmelze einen phenolartigen Körper liefert, der mit Eisenchlorid eine rötliche Farbenreaktion gibt. Die Einwirkung reduzierender Mittel gibt keine charakteristischen Produkte, die Destillation mit Zinkstaub liefert Methan und einen nicht näher charakterisierbaren Körper. Fritsch hält den Farbstoff für ein Anthrachinonderivat.

2. *Panus stipticus* Fr. enthält ein braunes Pigment, welches nach Rosoll[3] in Alkohol und Äther löslich ist und sich mit Schwefelsäure schmutzigrot färbt. Die alkoholische Lösung fluoresziert grün.

Allgemein bekannt, aber chemisch nicht untersucht, ist der braune Farbstoff des Steinpilzes (*Boletus edulis* Bull.).

---

1) Die Pilze 1890, S. 159.

2) Archiv d. Pharmazie 1889, S. 193.

3) Monatshefte für Chemie 1884, S. 99.

Soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, kann man sagen, daß in den Pilzen eine weit größere Anzahl verschiedener Pigmente vorkommt als in den Phanerogamen. Die Anzahl der Färbungen wird noch größer, wenn man bedenkt, daß verschiedene Nuancen durch die verschiedene Konzentration des Farbstoffes, daß andere Färbungen durch Kombination mehrerer Pigmente hervorgebracht werden können. Im vorausgehenden war ja mehrfach davon die Rede: so zeigt z. B. *Leotia lubrica* Pers. ein gelbes Lipochrom, einen gelbbraunen harzartigen Körper und einen grünen kristallisierenden Farbstoff, *Uredo aecidioides* Müll. ein Lipochrom und einen roten kristallisierenden Farbstoff, *Nectria cinnabarina* Tode. ein Lipochrom und einen roten, harzigen Körper, mehrere *Russula*-Arten enthalten zwei wasserlösliche Pigmente (gelb und rot), *Peziza aeruginosa* Pers. zwei grüne Farbstoffe, einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen, *Lenzites saepiaria* Fr., *Polyporus hispidus* Fr., *Pholiota spectabilis* Fr. haben einen gelben, wasserlöslichen und einen gelbbraunen Harzfarbstoff, verschiedene Basidiomyceten (*Telephora*, *Hydnum ferrugineum* Fr.) enthalten zugleich einen wasserlöslichen, einen in Wasser unlöslichen Farbstoff und ein gefärbtes Fett. Zur vorläufigen Beurteilung solcher Farbstoffkombinationen wird sich künftighin vielleicht das kapillaranalytische Verfahren Goppelroeders[1]) empfehlen, welches bisher auf Pilzfarbstoffe nicht angewandt worden ist. Viele Pilze enthalten ein spezifisches Pigment, doch scheint es auch Farbstoffe von allgemeinerer Verbreitung zu geben. So z. B. das gelbe Lipochrom der Ascomyceten, Uredineen, Tremellineen und einiger *Peziza*-Arten, die in neun Arten gefundene Telephorsäure, welche auch in einigen Hydnaceen vorkommt (siehe oben) und das in mehreren Spezies vorkommende Russularot.

In biochemischer Hinsicht betrachtet Bachmann[2]) die Farbstoffe als physiologisch nebensächliche Stoffe, welche zur Bildung organisierter Zellbestandteile keine Verwendung finden und gewissermaßen als letzte Produkte der Stoffumbildung in der Pflanze zu betrachten sind. Welches jedoch ihre biologische Bedeutung ist, läßt sich heute nicht sagen. Rathey[3]) glaubt, daß der rotgelbe Farbstoff der Rostpilze ebenso ein Anlockungsmittel für Insekten ist, welche die Spermatien verbreiten sollen, wie es die Blütenfarbstoffe der Phanerogamen sind — und mag damit im Rechte sein. Aber für die große Zahl der erdbewohnenden Pilze, welche sich ungeschlechtlich fortpflanzen, kommt diese Erklärung offenbar gar nicht in Betracht. Und doch müssen die auffallenden Farben vieler unserer Pilze irgend eine biologische Funktion besitzen. Man hat daran

1) Kapillaranalyse, Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel, 14. Band (1901).

2) Pilzfarbstoffe, Programm des Gymnasiums zu Plauen 1886, S. 27.

3) Wiener Akademieberichte 46 (1882).

gedacht, daß wenigstens in manchen Fällen den Farbstoffen die Funktion eines Antiseptikums zukommt (z. B. beim Mutterkorn).

Schließlich sei bemerkt, daß vom chemischen Standpunkt drei natürliche Gruppen von Farbstoffen sich aus dem bisher gewonnenen Material herausheben lassen. Es sind dies die Lipochrome, die Farbstoffe der Anthrachinonreihe und die Harzfarbstoffe, welche bei den Harzen besprochen werden sollen.

Die Umwandlungen der Farbstoffe in den Pilzen bilden sehr interessante biochemische Probleme. Hierher gehört zunächst die von Krukenberg[1]) als Melanose bezeichnete Erscheinung, welche darin besteht, daß Pilzzellen beim Übergang in den Ruhezustand ihre Wandungen mehr oder minder verfärben, wobei oft ganz dunkle Farbstoffe sich bilden. Beispiele hierfür sind die Sporen der Brandpilze, vieler Hut-, Bauch- und Schlauchpilze, die Zygosporen der Mucorineen und die meisten Gemmenbildungen. Solche dunkle Farbstoffe sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu oder ganz unlöslich, während sich ihre Muttersubstanzen, gelbe, rote, blaugrüne Pigmente, ohne Schwierigkeit extrahieren lassen.

Solche Nachdunklung ist aber auch anderweitig beobachtet. Zopf[2]) nimmt an, daß in den lebenden Pilzen Chromogene vorhanden sind, die während des Lebens bestehen, beim Absterben aber sich in Pigmente verwandeln. So werden vollkommen weiße Pilze und Pilzteile beim Trocknen gelblich bis gelbbraun. Auch weiß man von manchen hellen (gelben) Farbstoffen, daß sie, wenn das betreffende Organ abstirbt, in dunkle, braune bis schwarze Töne übergehen. So sind z. B. die oben genannten Pilze *Gomphidius viscidus* L., *glutinosus* Schaeff. und *Cortinarius cinnamomeus* L. im jugendlichen Zustand gelb. Tötet man sie durch Einlegen in Alkohol, so geht die gelbe Farbe des Stiels fast augenblicklich in Rotbraun über, und es entsteht aus dem gelben wasserlöslichen Pigment ein Harz. Derselbe Prozeß geht langsam auch im Freien vor sich, alte Exemplare sind nicht gelb, sondern rotbraun bis dunkelbraun gefärbt. Diese Umwandlung beruht wahrscheinlich auf einem Oxydationsvorgang, da durch Salpetersäure eine ähnliche Umwandlung des gelben Farbstoffes hervorgebracht werden kann.

Am bekanntesten sind jene Farbenveränderungen, welche manche Hutpilze beim Zerschneiden darbieten, so z. B. viele *Boletus*-Arten, welche im Bruche tiefblau (*Boletus satanas* Lenz, *luridus* Schaeff., *lupinus* Fr., *cyanescens* Bull.) oder blaßblau, grünlichviolett (*B. scaber* Fr., *rufus* Pers., *pachypus* Fr., *subtomentosus* L., *lividus* Bull.) anlaufen;

---

1) Vergleichende physiolog. Studien 2. Reihe, Abteilung 3, S. 41.

2) Zopf l. c., S. 162.

ferner einige *Lactarius*-Arten, wie *L. deliciosus* L., welcher sich im Bruche grün färbt, weiter *Lactarius*-Arten, deren weiße Milch rötlich oder rot (*L. luridus* Pers., *acris* Bolt.), violett (*L. noidus* Fr., *fuliginosus* Fr., *violascens* Otto), schwefelgelb (*L. pyrogalus* Bull., *chrysorheus* Bull., *thejogalus* Bull.), oder grau sich färbt (*L. vietus* Fr.); endlich *Russula nigricans* Bull., deren Stiel beim Zerschneiden allmählich rot und schließlich fast schwarz gefärbt wird.

Zuerst hat sich wohl Schönbein[1]) mit dieser eigentümlichen Farbenwandlung befaßt. Er nahm das Vorhandensein eines Fermentes an, welches den Sauerstoff der Luft aktiviert und durch die so herbeigeführte Ozonwirkung ein Chromogen in den Farbstoff verwandelt (er arbeitete mit *Boletus luridus*). Später hat Ludwig[2]) über das Blauwerden der *Boletus*-Arten gearbeitet und zu zeigen gesucht, daß der blaue Körper keine Cyanverbindung von der Art des Berlinerblaues sei, wie man damals glaubte. Phipson hatte das blaue Pigment für einen Anilinfarbstoff angesehen, doch zeigte Cugini[3]), daß diese Meinung unrichtig sei; er stellte auch fest, daß Ammoniak in geringer Menge die Bildung des blauen Farbstoffes begünstigt, während viel Ammoniak denselben wieder zerstört. Jodlösung färbt den Saft des Pilzes braungrün. Bourquelot und Bertrand[4]) haben wieder auf die Hypothese Schönbeins zurückgegriffen und sind der Anschauung, daß das Phänomen der Färbung mit dem Vorhandensein oxydierender Fermente (siehe daselbst) im Zusammenhang steht. Behandelt man *Boletus cyanescens*, den man so rasch wie möglich in kleine Stücke schneidet, um den Einfluß des Luftsauerstoffes möglichst zu beschränken, eine Viertelstunde mit kochendem Alkohol, so erhält man nach dem Filtrieren eine blaßgelbe Lösung, welche den sich bläuenden Körper enthält. Aber dieser Körper färbt sich selbst nach Zusatz von Wasser und Schütteln mit Luft nicht blau, weil das oxydierende Ferment durch das Kochen mit Alkohol zerstört wurde. Fügt man aber der Lösung den Saft von *Russula cyanoxantha*, *furcata* oder sonst eines fermentreichen Pilzes zu, so tritt die Bläuung in $^1/_2$ bis 1 Minute ein. Die alkoholische Lösung erinnert in mancher Hinsicht an Guajakharzlösung, sie färbt sich nämlich wie diese bei Gegenwart gewisser Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Natriumhypochlorit, Bleisuperoxyd) ebenfalls blau. Wie man weiß, wird die Blaufärbung der Guajaktinktur durch Wärme, Säuren und Alkalien zerstört, hingegen ist sie in Essigsäure beständig; ganz so verhält sich auch die Pilzlösung. Ganz dieselben Resultate erhält man, wenn man *Boletus luridus* und *ery-*

1) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel 1856, S. 339.
2) Archiv der Pharmazie 149, S. 107 (1872).
3) Referat: Berliner Berichte 10, S. 1099.
4) Bulletin de la société mycologique de France 12, S. 27 (1896).

thropus in gleicher Weise wie oben behandelte. Die anfangs grüne Färbung, welche man bei diesen Pilzen beobachtet, ist eine Mischfarbe, welche durch das gelbe Pigment des Pilzfleisches und die darüber sich ausbreitende Bläuung hervorgebracht wird. Die alkoholischen Lösungen des blauwerdenden Stoffes sind nicht solange haltbar wie jene von *Boletus cyanescens*. Auch bei *Lactarius flavidus* beobachtet man bei der oben beschriebenen Behandlung ganz ähnliche Ergebnisse: die alkoholische Lösung enthält einen farblosen Körper, der sich bei Zusatz eines oxydierenden Fermentes (in Form von Russulasaft) violett färbt. Etwas anders verhält sich das Chromogen von *Russula nigricans*. Dieses läßt sich im kristallisierten Zustand erhalten. Man kocht zuerst den Pilz mit 95%igem Alkohol, welcher den sich schwärzenden Körper aber nicht auflöst, sondern bloß dazu dient, das oxydierende Ferment zu zerstören. Hierauf behandelt man den Rückstand mit dem 2- bis 3fachen Gewicht kochenden Wassers. Beim Erkalten kristallisiert dann das Chromogen in feinen weißen, kugelig gruppierten Nadeln; es ist in Alkohol nicht und in kaltem Wasser wenig löslich. Die Lösung dieses Körpers in Wasser färbt sich auf Zusatz des in den Pilzen vorhandenen oxydierenden Fermentes braun bis schwarz, färbt sich aber nicht mit wässeriger Lakkaselösung oder mit den oben genannten Reagenzien. Der Vorgang der Rot- und Schwarzfärbung ist aber trotzdem ein Oxydationsprozeß, bei welchem der Luftsauerstoff beteiligt ist. In solchen Pilzen, welche sich an der Luft nicht blau, sondern rot färben, fanden die beiden Forscher Tyrosin. Da dieses sich jedoch mit Lakkase nicht schwarz färbt, so nehmen sie ein besonderes Enzym an, welches oxydierend wirkt und Tyrosinase genannt wird. Tyrosinase wurde auch in andern Pflanzen (Kartoffeln, Zuckerrüben) nachgewiesen[1]. Nach neueren Untersuchungen von Bertrand[2]) beteiligen sich an der oben beschriebenen Blaufärbung der *Boletus*-Arten zwei Körper, und zwar ein in Alkohol löslicher Stoff, welcher durch Fällung mit Bleiazetat aus dem alkoholischen Extrakt gewonnen werden kann, rote Kristalle bildet und in chemischer Beziehung der Luridussäure (siehe S. 143) nahesteht. Er zeigt die Eigenschaften eines Säurephenols und wird Boletol genannt. Er ist nur in sehr kleiner Menge (5—10 g auf 100 kg) im Pilz enthalten, und auch diese kleine Menge nimmt noch nach dem Einsammeln rasch ab. Er ist in kaltem Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich, hingegen leicht in den siedenden Lösungsmitteln, bleibt aber beim Erkalten gelöst und kann nur durch fast völliges Abdampfen wiedergewonnen werden. Der Körper scheint also in zwei verschiedenen molekularen Zuständen zu

1) Chemiker-Zeitung 1902, S. 94.

2) Comptes rendus 133, S. 1233; Chem. Zentralblatt 1902, I, S. 326.

existieren. Der zweite Körper ist ein oxydierendes Ferment, welches mit der aus dem Lackbaum isolierten Lakkase identisch ist. Die Lakkase enthält als wesentlichen Bestandteil Mangan. Zum Zustandekommen der Färbung sind außer den beiden genannten Substanzen noch geringe Mengen von Alkalien und Erdalkalien nötig. Ohne diese entsteht nur eine rötliche Färbung. Auch die blaue Lösung wird beim Ansäuern rötlich.

15. Harze und Terpene.

Unter den Pilzen scheint die Harzproduktion ziemlich häufig vorzukommen, namentlich unter den Polyporeen, bei welchen nach Zopf[1]) der Harzgehalt bis auf 70% des Trockengewichts steigen kann. Doch sind auch in andern Gattungen Harze öfters aufgefunden worden. Die Harze treten im Zellinhalt oder als Infiltrationen der Zellhäute oder als Ausscheidungen auf. Zopf[1]) betrachtet sie als Verbindungen, die im Stoffwechsel keine Verwendung mehr finden. Ob sie als Desorganisationsprodukte von Pilzmembranen entstehen können, ist nicht festgestellt. In manchen Fällen scheinen sie aus wasserlöslichen Farbstoffen hervorzugehen. Vielfach werden sie direkt aus dem Substrat aufgenommen und im Pilz nur in eigentümlicher Weise verändert. Nicht selten stellen die Harze das färbende Prinzip der Pilze dar, worauf schon bei den Farbstoffen verwiesen wurde. Chemisch sind sie nur wenig untersucht.

1. *Pholiota spectabilis* Fr. enthält nach Zopf[2]) eine gelbe Harzsäure, welche die orangegelbe Färbung der Huthaut, des Stieles und der Manschette, sowie die blaßgelbe Färbung der übrigen Teile des Fruchtkörpers bedingt und hauptsächlich als Zellinhalt, bisweilen auch als Auflagerung vorkommt. Man gewinnt sie, indem man den frischen Pilz mit Alkohol auszieht, den Verdampfungsrückstand zur Beseitigung eines wasserlöslichen gelben Farbstoffes und anderer Körper mit Wasser behandelt und das Harz schließlich mit Äther oder Alkohol aufnimmt. Das feste Harz ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther und Chloroform wenig, in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff nicht, in Terpentinöl sehr schwer löslich. Die konzentrierte Lösung ist rotgelb, die verdünnte gummiguttgelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Rotbraun-, konzentrierte Salpetersäure unter Gelbfärbung, wobei sich schwärzliche Partikeln ausscheiden. Beim Erhitzen der letzteren Lösung findet eine äußerst heftige Reaktion statt. Aus der schwefelsauren Lösung wird durch Wasserzusatz das Harz wieder unverändert (?) ausgefällt. Eisessig und konzentrierte Salzsäure lösen nur wenig. Die

1) Zopf, Die Pilze 1890, S. 139.

2) Ebenda S. 142.

konzentrierte alkoholische Lösung reagiert schwach sauer; Ammoniak bewirkt keine Farbenänderung, Ätzkali färbt mehr rot. Eisenchlorid bewirkt eine olivenbräunliche Färbung.

2. Der Milchsaft der *Lactarius*-Arten enthält Harz in Form sehr kleiner Tröpfchen. Chodat und Chuit[1]) isolierten neben andern Stoffen aus *L. piperatus* L. ein Harz, welches sie Piperon nannten, und welches dem Pilz den pfefferartigen Geschmack verleiht. Nach Kobert[2]) ist das Harz der *Lactarius*-Arten, und zwar auch jener, welche für eßbar gehalten werden, scharf und wirkt auf den Darmkanal reizend. Boudier[3]) hat schon früher einige Lactariusharze untersucht, und zwar dasjenige von *L. controversus* Pers., welches bernsteingelb ist und in moosartigen Aggregaten kristallisiert. Es schmeckt scharf, reagiert sauer und wird aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in dünnen, großblätterigen Kristallen niedergeschlagen. Das mit Wasser gefällte Harz schmeckt nicht scharf. Es löst sich in heißer Essigsäure, aus welchen es beim Erkalten in großen Blättern kristallisiert, und bildet mit Alkalien seifenartige Verbindungen. Das Harz von *L. plumbeus* Bull. ist olivenfarben, amorph oder doch nur teilweise kristallinisch, in Alkohol löslich und von sehr scharfem Geschmack.

3. *Boletus luridus* Schaeff. enthält ein Harz in ziemlich reichlicher Menge, welches erhalten wird, wenn man die alkoholische Lösung, welche man beim Auskochen des getrockneten Pilzes bekommt, abdampft und durch Zusatz von wenig Wasser das Harz ausfällt, welches braungefärbt und weich ist. Ein ähnliches Weichharz ist auch in *Hypholoma fasciculare* Huds. vorhanden.

4. *Polyporus australis* Fr. und *laccatus* Kalchbr. besitzen an der Oberfläche eigentümlich gestaltete, mit bauchigen Ausstülpungen versehene Hyphen, welche nach außen hin Harz abscheiden, so daß diese Pilze mit einem glänzenden Lacküberzug versehen erscheinen.

5. Von allen Harzen sind die des Lärchenschwammes (*Polyporus officinalis* Fr.) am genauesten untersucht, weil die schweißtreibende und zugleich purgierende Wirkung dieses Pilzes, der als medizinische Droge benutzt wurde, auf der reichlichen Anwesenheit harzartiger Körper beruht, und deren Studium von pharmazeutischem Interesse war. Die älteren Arbeiten sollen hier nur ganz kurz erwähnt werden. Schon Bouillon Lagrange[4]) erwähnt das Vorhandensein eines rotbraunen, sauer reagierenden, in Alkohol löslichen Harzes. Buchholz[5]) gibt in seiner Analyse

1) Archiv de sciences physiq. de Genève 21, S. 285 (1889).
2) Chem. Zentralblatt 1902, II, S. 929.
3) Boudier, Die Pilze 1867, S. 78.
4) Annales de chimie 51, S. 75 (1804).
5) Jahrbuch der Pharmazie 14, S. 111 (1808).

des Lärchenschwammes an, daß 9% eines scharfen, nur in heißem Terpentinöl löslichen, und 41% eines in kaltem Terpentinöl leicht löslichen Harzes vorhanden seien. Im selben Jahre hat Trommsdorff[1] die Harze des Lärchenschwammes untersucht und erhielt einen in 80%igem Alkohol löslichen Anteil, welcher 33.6% des Pilzgewichtes betrug, in geschmolzenem Zustand rotbraun, in gepulvertem gelbbraun gefärbt, saurer Natur und in Natronlauge löslich war (rotes Harz), und einen in 80%igem Alkohol unlöslichen Anteil von weißer Farbe, welchen er Pseudowachs nannte. Salpetersäure löst den Körper mit grüner, Schwefelsäure mit roter Farbe, aus beiden Lösungen wird er durch Wasser gefällt. In Ätzalkalien löst er sich zu schäumenden Flüssigkeiten, aus welchen er durch Säurezusatz wieder gefällt wird. Erst ein Vierteljahrhundert nachher hat Bley[2] die Untersuchung des »*Agaricus albus*« wieder aufgenommen und gefunden, daß viererlei Harze vorhanden seien, ein weiches Harz (1.2%), welches zugleich mit den wasserlöslichen Körpern ausgezogen worden war, ein festes (2.4%), das auch zugleich mit den in siedendem Wasser löslichen Körpern extrahiert wurde und sich in Äther löste, ein drittes, das mit Alkohol ausgezogen wurde, in Äther und flüchtigen Ölen (?) löslich war (23.5%) und ein viertes, welches in einer Quantität von 9.5% mittels Kalilauge und nachherige Zersetzung dieser Lösung mit Säure gewonnen wurde. Wieder verging ein langer Zeitraum, ehe eine neue Analyse des Lärchenschwammes folgte. Nach Martius[3] ist der wirksame Bestandteil das sogenannte Laricin, ein weißer, amorpher, pulveriger Körper von der Formel $C_7H_{14}O_2$; er schmeckt bitter, ist in Alkohol und Terpentinöl löslich und bildet mit kochendem Wasser eine kleisterähnliche Lösung. Das Laricin ist mit dem Pseudowachs Trommsdorffs und dem Agaricin Schoonbrodts identisch und ist nichts anderes als unreine Agaricinsäure. Schoonbrodt[4] erhielt durch Extraktion mit Alkohol 65% eines gelblichen Harzes, welches aus einem in Äther löslichen gelben Anteil (40%) und einer darin unlöslichen weißen Substanz (20%) bestand, welcher er den unpassenden Namen Agaricin[5] beilegte. Bald nachher untersuchte Harz[6] den Pilz neuerdings. Er fand, daß die älteren Schichten desselben harzreicher sind (bis zu 79%), wie die jüngeren, daß Eisessig sämtliche Harze löst, während Chloroform nur ein helleres,

1) Berzelius' Lehrbuch der Chemie Bd. VII (Auszug).

2) Trommsdorffs neues Journal 25, S. 119 (1832).

3) Repertorium der Pharmazie 91, S. 92 (1845).

4) Journal de médicin de Bruxelles, Juni 1863.

5) Als Agaricin wurde früher der Giftstoff des Fliegenpilzes, später ein Körper aus der Ergosteringruppe, welchen Gobley aus dem Champignon erhalten hatte, bezeichnet (siehe S. 28).

6) Beiträge zur Kenntnis des *Polyporus officinalis*, Dissertation, Rostock 1868.

hartes Harz aufnahm, dagegen ein dunkles, halbweiches ungelöst läßt. Auch Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und fettes Öl lösen manches Harz teilweise, manches vollständig, Eisessig dagegen alle Harze mit Leichtigkeit. Aus der alkoholischen Lösung wird das Harz zum Teil gefällt, worauf Schoonbrodt eine Trennung der verschiedenen Körper basieren zu können glaubte. Fleury[1]) griff auf die Arbeit Schoonbrodts zurück und beschäftigte sich mit den beiden von jenem isolierten Stoffen, deren Gesamtmenge er in annähernder Übereinstimmung mit Schoonbrodt zu etwa 58% bestimmte. Das in Äther lösliche Harz konnte zwar nicht deutlich kristallisiert, aber in sogenannten Sphärokristallen vom Schmelzpunkt 89—90° erhalten werden. Seine Analyse ergab C = 70.96%, H = 9.58%. Diese Analyse sowie die des Bariumsalzes weist auf die Formel $C_{51}H_{82}O_{10}$ respektive $C_{51}H_{82}O_{11}Ba$. Das Harz ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Holzgeist und Eisessig, schwer in Weingeist, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Alkalien lösen es zu schäumenden Seifen auf, welche mit den meisten Metallsalzen Niederschläge geben. Der in Äther unlösliche Teil, welchen Fleury Agaricussäure nannte, ist kristallisiert, schmilzt bei 145.7° und löst sich in Laugen und Ammoniak zu schleimigen Flüssigkeiten, in welchen Metallsalze Niederschläge hervorbringen. Das Natriumsalz wurde aus der wässerigen Lösung durch Alkohol kristallisiert gefällt. Die Analyse der (nicht reinen) Säure ergab C = 63.44%, H = 9.75%. Das Silbersalz zersetzte sich beim Trocknen. Die Zahlen führten zu keiner wahrscheinlichen Formel. Fleury betrachtete das sogenannte Agaricoresin, wie er den ätherlöslichen Anteil des Harzgemisches nannte, als das Anhydrid der Agaricussäure und glaubte, daß die letztere selbst den Fettsäuren nahestehe.

Genauer studierte Masing[2]) die Harze des Lärchenschwammes. Er extrahierte denselben mit 95%igem Alkohol und behandelte den Abdampfrückstand mit kaltem 95%igen Alkohol, wodurch er einen löslichen Teil A und einen unlöslichen B erhielt. Der Teil A (das rote Harz) hatte einen sehr bitteren Geschmack, rote Farbe, und die Zusammensetzung C = 69.17%, H = 9.44%, war aber kein einheitlicher Körper. Durch mehrfaches Ausfällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung konnte er daraus einen Körper von der Zusammensetzung C = 61.91%, H = 8.11% gewinnen. Der Anteil B (siehe oben), welcher weiß ist (»weißes Harz«), wurde durch Chloroform in zwei Körper zerlegt. Der eine ist darin unlöslich, hat den Schmelzpunkt 125° und die Zusammensetzung C = 70.48%, H = 11.03% ($C_{41}H_{76}O_8$); er löst sich leicht in Laugen zu schäumenden Flüssigkeiten, aus welchen er

1) Journal de pharmacie et de chimie 11, S. 202 (1870) und 16, S. 68 (1875).
2) Archiv der Pharmazie 6 (3), S. 111 (1875).

durch Säure wieder gefällt wird. Auch Metallsalze fällen. Er kristallisiert in Säulen. Aus Eisessig kristallisiert, verändert er sich sowohl was Kristallgestalt als was die chemische Zusammensetzung betrifft. Dieses Produkt hat nämlich die Zusammensetzung C = 63.74%, H = 9.85%. Diese Zahlen stimmen mit denen Fleurys für die Agaricussäure überein. Der in Chloroform lösliche Teil des Harzes B ist mikrokristallinisch, löst sich sehr leicht in Alkohol, hat den Schmelzpunkt 90° und ergab bei der Analyse C = 73.19%, H = 10.27% (etwa $C_6H_{10}O$). Kocht man das ursprüngliche Harzgemenge mit Kalkmilch, filtriert und zersetzt das Filtrat mit Salzsäure, so fällt ein weißer Körper heraus, der sich mit Chloroform in zwei Substanzen trennen läßt, die eine, in Chloroform lösliche, hat die Zusammensetzung C = 78.54%, H = 10.58%, die andere C = 73.74% und H = 9.18%. Das auf dem Filter unlöslich zurückgebliebene Kalksalz wurde samt dem beigemengten $Ca(OH)_2$ in Salzsäure gelöst und das unlöslich ausgeschiedene Harz in Alkohol aufgenommen. Es lieferte bei der Analyse C = 67.6% und H = 9.18%. Das ursprüngliche Harzgemenge lieferte bei Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure und Bernsteinsäure. Auch soll bei der trocknen Destillation Umbelliferon entstehen.

Einige Klarheit brachte in dieses Wirrsal verschiedener Stoffe die Arbeit Jahns[1]). Als wesentliches Resultat ergab sich, daß das Agaricin Schoonbrodts (siehe oben), das Laricin Martius[2]), das Pseudowachs Trommsdorffs (siehe oben) und die Agaricussäure Fleurys derselbe Körper in verschiedenem Zustande der Reinheit seien. Er stellte die Substanz, der er den Namen Agaricinsäure gab, rein dar, worüber unten berichtet wird. Aus den Mutterlaugen erhielt er beträchtliche Mengen des weißen Harzes (siehe Masings Arbeiten), welches er durch Alkohol in zwei Bestandteile spaltete, einen schwerer löslichen A, der in feinen Nadeln kristallisiert, unzersetzt sublimiert, indifferent, in Lauge unlöslich ist und den Schmelzpunkt 271—272° besitzt, und einen sauren Körper B, dessen Lösungen gallertartig erstarren. Von beiden soll der Pilz 3—5% enthalten.

Zuletzt hat Schmieder[3]) die Harze des Lärchenschwammes eingehend untersucht. Seine Ergebnisse sind folgende: Der feingepulverte Pilz wird zuerst mit Petroläther, hierauf mit Wasser und verdünnter Salzsäure extrahiert und dann erst mit Alkohol erschöpfend ausgekocht. Die so erhaltene Harzmenge beträgt 67% des Pilzes. Ein so hoher Harzgehalt steht ganz vereinzelt in der Natur da. Alle Forscher, die an das

1) Archiv der Pharmazie 221, S. 260 (1883).

2) Buchners Repertorium für Pharmazie 2. Reihe, 41, S. 92 (1845).

3) Über Bestandteile des *Polyporus officinalis* Fr., Dissertation, Erlangen 1886, S. 16 u. 52.

Studium dieses Harzgemenges herangetreten sind, mußten zu ihrem Leidwesen erfahren, wie schwierig die Isolierung wirklich homogener, chemischer Individuen ist, und wie unvollkommen die Trennungsmethoden sind. Schmieder hielt sich an die von Masing (siehe oben) und Jahns (dgl.) empfohlene Methode, d. h. er löste das Harzgemisch in 95%igem Alkohol und konzentrierte die Lösung stark, worauf sich beim Erkalten die sogenannten weißen Harze ausschieden. Dieselben wurden koliert, während das rote Harz in Lösung blieb. Aus den weißen Harzen wurde nach der Angabe Jahns (siehe unten), die Agaricinsäure extrahiert und der Rückstand, welcher die Harze A und B von Jahns enthält, wie oben angegeben, durch siedenden absoluten Alkohol in seine Komponenten zerlegt. Schmieder erhielt so vier Produkte: 1) das rote Harz, 2) die Agaricinsäure, 3) das Harz A von Jahns und 4) das Harz B von Jahns, welche er nun weiter untersuchte.

1) Das rote Harz ist völlig amorph und beträgt 35—40% der Droge, also mehr als die Hälfte der gesamten Harze. Es löst sich in Chloroform, Azeton, Eisessig, Benzol, Methylalkohol, Äther und nicht zu verdünntem Alkohol, aus letzterem Lösungsmittel wird es durch Zusatz von Wasser oder Benzin gefällt. In Lauge löst es sich ebenfalls und scheidet sich aus der klaren braunen Lösung in eigentümlichen kugeligen Aggregaten aus, die aber auch unter dem Mikroskop keine kristallinische Struktur zeigen (Fleurys Sphärokristalle, siehe oben). Um das langwierige Trocknen zu umgehen, löste Schmieder die rohe Harzmasse in wässerigem Ammoniak, fällte die heiße Lösung mit Salzsäure, goß die wässerige Flüssigkeit von der sich zusammenballenden Harzmasse ab, wusch dieselbe durch Kneten mit warmem Wasser und übergoß sie sodann mit kaltem, wobei sie erhärtete und leicht pulverisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses Pulvers liegt bei 68°, doch beginnt schon bei 60° die Sinterung. Die Analyse dieses Körpers ergab die verschiedensten Resultate, Fleurys und Masings Zahlen sind bereits oben angegeben worden, Schmieder fand bei 7 Analysen sehr abweichende Werte (von C = 55.57% und H = 8.59% bis C = 67.99% und H = 8.93%), so daß mit Sicherheit anzunehmen ist, daß das rote Harz keinen einheitlichen Körper darstellt. Schmieder suchte eine Trennung herbeizuführen, indem er die warme ätherische Harzlösung mit Benzin versetzte, wobei ein mehr rot gefärbter Anteil ungelöst blieb, während ein gelber in Lösung blieb. Der erste zeigte einen Schmelzpunkt von 87—88° und die Zusammensetzung C = 67.30%, H = 8.60% ($C_{15}H_{24}O_4$), das hellere in Äther-Benzin lösliche Harz hatte den Schmelzpunkt 65° und ergab bei der Analyse C = 72.83%, H = 10.0% ($C_{17}H_{28}O_3$). Wir haben übrigens gar keine Gewähr dafür, daß diese beiden Körper chemische Individuen sind, und die Zusammensetzung des roten Harzes bleibt vor-

läufig noch unsicher. 2) Über die Agaricinsäure wird unten berichtet werden. 3) Das Harz A von Jahns wird zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und durch alkoholisches Kali die Agaricinsäure gefällt, während die andern Harze in Lösung bleiben. Um die letzten Reste des roten und des Harzes B zu entfernen, kristallisiert man mehrmals aus Alkohol um, dem man, da die Substanz sich eisenhaltig erweist, zuletzt etwas Salzsäure zusetzt. Schließlich ist der reine Körper eine weiße, voluminöse, beim Reiben elektrisch werdende Masse, welche aus mikroskopischen Nadeln besteht, in kaltem Alkohol fast unlöslich und auch in heißem schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°. Bei vorsichtigem Erhitzen (im Kohlensäurestrom) entsteht ein Sublimat in Form gelber, harziger, kugeliger Massen, welches aber nicht, wie Jahns meint, unverändert sublimiertes Harz ist. Dagegen spricht schon der Schmelzpunkt 150°. Die Analyse des Harzes A ergibt im Mittel aus 3 Analysen C = 70.34%, H = 8.98%, etwa der Formel $C_{14}H_{22}O_3$ entsprechend (C = 70.58%, H = 9.20%). Das Sublimat zeigte im Mittel von 2 Analysen C = 76.19%, H = 9.16%, entsprechend der Formel $C_{14}H_{20}O_2$. Es scheint also ein Anhydrid des Harzes A zu sein. Der nach der Sublimation verbleibende Rückstand ist ein braunes Harz, das die Zusammensetzung C = 75.28%, H = 9.37% und den Schmelzpunkt 150° zeigt. 4) Das Harz B von Jahns ist im möglichst reinen Zustand ein weißer, amorpher Körper, der allen konzentrierten Lösungen gallertige Beschaffenheit verleiht. Er ist schwer rein zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°. Das Harz ist saurer Natur, die Salze sind amorph. Die Elementaranalyse ergibt C = 62.46% und H = 9.36% (die Formel $C_{12}H_{22}O_4$ verlangt C = 62.60% und H = 9.56%).

Die Agaricinsäure ist der einzige, zweifellos chemisch reine und näher untersuchte Bestandteil des Polyporusharzes. Sie scheint auch das wirksame Prinzip desselben zu sein. Zur Darstellung kocht man nach Jahns (siehe oben) den zerkleinerten Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von 90% aus, filtriert heiß und destilliert die alkoholischen Lösungen so weit ab, bis die zurückbleibende Flüssigkeit etwa so viel wiegt wie der angewandte Lärchenschwamm. Die hiebei entstandenen Niederschläge werden nach dem Erkalten abgepreßt, mit 10 Teilen 60%igen Alkohols aufgekocht, heiß filtriert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird nun aus absolutem Alkohol so lange umkristallisiert, bis er sich klar in Ammoniak löst. Dann löst man ihn in siedendem Weingeist von 30% und filtriert die auskristallisierende Säure ab, sobald die Temperatur auf 50° gefallen ist. Die Agaricinsäure bildet silberglänzende, vierseitige Blättchen (aus 30%igem Alkohol) oder Prismen (aus absolutem Alkohol), deren Schmelzpunkt bei 128—129° (Jahns) liegt. Nach Schmieder (l. c.) ist es zur völligen Reinigung der Säure

besser, dieselbe in absolutem Alkohol zu lösen und mit alkoholischem Kali zu versetzen. Das sich ausscheidende Kaliumsalz wird abfiltriert, die Verunreinigungen bleiben in der Mutterlauge. Man löst das Kaliumsalz in heißem Wasser und fällt das Bariumsalz mit Chlorbarium. Der so erhaltene weiße Niederschlag wird in 30%igem Alkohol gelöst, sodann Schwefelsäure zugesetzt und die Flüssigkeit vom Bariumsulfat kochend heiß abfiltriert, worauf sich im Filtrat die Agaricinsäure rein abscheidet. Die Ausbeute beträgt nach Schmieder 16% des trocknen Pilzes. Im Wasser löst sich die Substanz nur wenig, erteilt ihm aber deutlich saure Reaktion, in verdünntem Alkohol ist sie schwer, leichter in 90%igem (1 Teil in 126 Teilen Alkohol), leicht in warmem Eisessig und Terpentinöl, weniger gut in Chloroform und Äther, in Benzol kaum löslich. Beim Kochen mit Wasser quillt sie gallertig auf, löst sich zu einer schleimigen Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten wieder kristallinisch ab. Bei 80° gibt sie ein Molekül Wasser ab, das übrigens schon im Exsikkator teilweise entweicht. Bei 130° verliert sie noch $^1/_2$ Molekül Wasser, wobei teilweise Anhydridbildung eintritt. Jedoch gelingt es nicht, das reine Anhydrid zu erhalten. Die Zusammensetzung ist $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$ (theoretisch C = 60%, H = 10%); Schmieder fand im Mittel von zwei Bestimmungen C = 60.26%, H = 10.0%, für die wasserhaltige Säure. Die Salze sind meist amorph und unlöslich in Wasser. Man kennt saure und neutrale, die Säure ist also zweibasisch. Die neutralen Salze geben oberhalb 120° ein Molekül Wasser ab und gehen in anhydrische Salze, $M_2C_{16}H_{26}O_4$, über. Die Salze wurden von Jahns studiert. Das neutrale Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_{16}H_{28}O_5$, ist terpentinartig, gibt an Alkohol ein NH_3 ab, wobei sich das saure Salz, $(NH_4)C_{16}H_{29}O_5$, in vierseitigen Tafeln ausscheidet. Das $Na_2C_{16}H_{26}O_4$ (bei 120° getrocknet) ist terpentinartig, erstarrt aber allmählich kristallinisch, das $K_2C_{16}H_{28}O_5$ ist unlöslich in Alkohol (siehe oben) und bildet amorphe Flocken. $BaC_{16}H_{28}O_5$ entsteht, wenn man eine kalte alkoholische Lösung der Säure mit Bariumazetat fällt, in der Kochhitze entsteht das anhydrische Salz $BaC_{16}H_{26}O_4$. Das Silbersalz, $Ag_2C_{16}H_{28}O_5$ (bei 90° getrocknet), ist ein gelatinöser Niederschlag, welchen man durch Fällung des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhält, und der gummiartig eintrocknet. Das anhydrische Salz $Ag_2C_{16}H_{26}O_4$ fällt als undeutlich kristallinischer Niederschlag aus, wenn man eine heiße alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Silbernitrat versetzt. Schmieder bestätigte diese Angaben Jahns, während Siedler[1]) angibt, daß er die intramolekulare Wasserabspaltung der neutralen Salze nicht beobachten

1) Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 12, S. 64; Chem. Zentralblatt 1902, I, S. 823.

konnte. Derselbe Autor gibt an, daß die kristallisierte Agaricinsäure $1^1/_2$ Moleküle Wasser enthalte, bei 100° nur minimale Zersetzung erfährt und in kohlensauren Alkalien leicht löslich ist. Die neutralen Salze sind in Wasser leicht, aber nicht klar löslich, die Lösungen reagieren schwach alkalisch und werden auf Zusatz von etwas freiem Alkali klar. Das saure Natriumsalz erweicht bei 160°, schmilzt bei 180° unter Zersetzung, das saure Kaliumsalz schmilzt bei 200°, ohne vorher zu sintern. Nach Siedler scheinen die beiden Karboxylgruppen nicht gleichwertig zu sein.

Die Ester entstehen durch Einleiten von Salzsäuregas in eine warme Lösung der Agaricinsäure in den betreffenden Alkohol, können auch in der gebräuchlichen Weise mittels konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden. Nach Schmieder ist der Diäthylester ein in rosettenartig angeordneten Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 129—130°, während Siedler merkwürdigerweise 36—37° angibt. Die Analyse Schmieders ergab C = 64.39%, H = 9.88% (die Theorie fordert C = 64.17%, H = 9.62%). Der Dimethylester schmilzt bei 62—63° (nach Siedler). Nachdem vier O-Atome als Karboxylgruppen nachgewiesen sind, handelt es sich um die Funktion des fünften O-Atoms. Schmieder konnte keine Verbindung mit Hydroxylamin herstellen, hingegen ein Azetylprodukt (durch Einwirkung von Azetylchlorid bei 100° im zugeschmolzenen Rohr. Die Analyse ergab C = 62.78%, H = 9.70% (theoretisch C = 62.79%, H = 9.30%). Siedler erhielt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ebenfalls ein Azetylprodukt vom Schmelzpunkt 81°. Es ist also eine Hydroxylgruppe vorhanden und die vorläufige Formel der Agaricinsäure somit: $C_{14}H_{27}(OH)(COOH)_2$, und die Formel der anhydrischen Salze: $C_{14}H_{26}(COOM)_2$.

Schmieder will beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 120° ein Anhydrid erhalten haben, welches eine weiche, amorphe, fettige Masse von brauner Farbe darstellt. Der Schmelzpunkt lag bei 30°, die Analyse zeigte C = 67.45%, H = 10.03% (theoretisch C = 67.60%, H = 9.85% für $C_{14}H_{26}(COOH)_2$). Doch ist nach obigem die Bildung eines Anhydrides unwahrscheinlich, da sich offenbar ein Azetylprodukt bildet. Siedler erhielt beim Erhitzen auf 140—160° aus der Säure ein Produkt, das sehr ähnliche Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt wie das Schmiedersche vermeintliche Anhydrid zeigte (30°), doch bezüglich seiner Zusammensetzung nicht auf ein Anhydrid stimmte.

Oxydationsmittel greifen die Säure nur schwer an, so z. B. verdünnte Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. Nach Jahns soll sich mit starker Salpetersäure, Essigsäure und Buttersäure, sowie Bernsteinsäure bilden. Die Agaricinsäure soll ein Homologes der Äpfelsäure sein.

Zum Schlusse seien noch einige Derivate der Agaricinsäure angeführt, welche zu medizinischen Zwecken verwendet werden sollen:

1) Siedler und Winzheimer (l. c.) haben mehrere Wismutsalze dargestellt, welche verdünnten Säuren gegenüber sehr beständig sind und eine schweißtreibende und adstringierende Wirkung besitzen, und zwar das normale Salz $Bi_2(C_{16}H_{28}O_5)_3$, das einfach basische $Bi(C_{16}H_{29}O_5)O$ und das zweifachbasische $Bi_2(C_{16}H_{29}O_5)O_2.OH$. Dieselben Autoren haben auch die Doppelsalze mit einem, beziehungsweise zwei Molekülen Gerbsäure hergestellt: $Bi(C_{30}H_{37}O_{14})$ Wismutdiagaricinatmonotannat, $Bi_2(C_{44}H_{46}O_{24})$ das basische Wismutagaricinattannat und $Bi_2(C_{72}H_{64}O_{41})$ das Wismutmonoagaricinatditannat. Das Wismutoxyjodidagaricinat $C_{14}H_{27}(OH)(COOH)CO_2Bi(OH)J$ ist ein hellgraues Pulver und entspricht dem Airol.

2) Riedel[1]) hat Kondensationsprodukte mit p-Phenetidin

$$\overset{1}{C_2H_5O}.\,C_6H_4\overset{4}{N}H_2$$

dargestellt. Durch Kondensation der Agaricinsäure mit p-Phenetidin bei 140—160° ließ sich das Agaricinsäurediphenetidid, $OH.C_{14}H_{27}(CONC_8H_{10}O)_2$, als bläulichweißes, aus Nädelchen bestehendes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 151° und das Monophenetidid, $OH.C_{14}H_{27}(COOH)(CONC_8H_{10}O)$, als fast farbloses, geruch- und geschmackloses Kristallpulver, welches wasserfrei bei 100° schmilzt, darstellen. Wird die Kondensation im geschlossenen Rohr bei 200° vorgenommen, so entstehen andere Produkte. Man verfährt zur Darstellung des Diphenetidids am besten so, daß man 2 bis $2^1/_2$ Moleküle p-Phenetidin mit 1 Molekül Agaricinsäure im offenen Gefäß oder unter Druck auf 140—160° erhitzt. Zur Reinigung kristallisiert man das Rohprodukt aus heißer konzentrierter Essigsäure, dann aus Alkohol oder Benzol oder einem Gemisch von Benzol und Benzin. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in konzentriertem Azeton, Chloroform, Essigester, heißem Alkohol, Benzol und Essigsäure, wenig löslich in Äther und Benzin. Das Präparat soll die schweißtreibende Wirkung der Agaricinsäure mit der antipyretischen des p-Phenetidins vereinigen. Das Monophenetidid entsteht bei der Einwirkung von 1 Molekül Phenetidin auf 1 Molekül Agaricinsäure oder auch bei der Darstellung des vorigen, wenn die Temperatur zu niedrig oder die Dauer der Einwirkung zu kurz war, in welch letzterem Falle es durch seine Löslichkeit in Laugen getrennt werden kann. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen außer von Benzin, es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien und Alkalikarbonaten. Der Körper und seine Alkalisalze sollen dieselbe Verwendung finden wie das Diphenetidid.

---

1) D.R.P. 130073a, D.R.P. 134981; Chem. Zentralblatt 1902, I, S. 1082, II, S. 1022.

Schmieder[1]) gibt an, daß er im Petrolätherextrakt des Lärchenschwammes ein Weichharz gefunden habe, das sich während der Extraktion des Pilzes am Boden des Extraktionsgefäßes ansammelte. Es war klebrig, gelblichgrün und löste sich sowohl in Alkohol wie in Äther zu einer gelben, sauer reagierenden Flüssigkeit auf. Der Schmelzpunkt der mit Äther gereinigten Substanz lag bei 75°. Die Elementaranalyse ergab C = 68.18%, H = 7.80%, die Formel $C_{15}H_{20}O_4$ würde C = 68.25%, H = 7.60% verlangen. Da der eine Bestandteil des roten Harzes (siehe S. 179) in Benzin nicht unlöslich ist (siehe daselbst), so scheint es nicht ausgeschlossen, daß dieses Harz mit jenem in naher Beziehung steht.

6. *Polyporus hispidus* enthält nach Zopf[2]) einen schön gelb gefärbten, harzartigen Körper, welcher die weitgehendste Ähnlichkeit mit dem Gummiguttgelb (von *Garcinia*), sowohl in chemischer wie in optischer Beziehung zeigt und wie jenes als Aquarellfarbe benutzt werden könnte. Er ist vorwiegend den Membranen eingelagert, findet sich aber auch als Ausscheidung auf denselben und im Inhalt mancher Hyphen (im Hute). Man gewinnt den Stoff, welchen Zopf als Pilzgutti bezeichnet, durch Auskochen des Pilzes mit Alkohol und Auswaschen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser zur Entfernung eines gelbgrünen Farbstoffes. Das Pilzgutti ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Äther, schwerer in Benzol und Terpentinöl. Konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure nehmen es mit roter Farbe auf, aus der Flüssigkeit wird durch Wasserzusatz der Körper unverändert in Flocken gefällt. Auch in verdünnten Alkalien ist er löslich und bildet dabei gelbe bis braungelbe Salze. Die Salze anderer Basen sind in Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung fluoresziert schwach bläulich im Sonnenlicht, eine mäßig konzentrierte Lösung läßt im Sonnenlicht nur Rot, Orange, Gelb und etwas verdüstertes Grün durch. Beim Schmelzen mit Ätzkali entstehen Fettsäuren und Phloroglucin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün, in dickerer Schicht schwarzbraun gefärbt (wie Gummigutt).

7. *Polyporus confluens* enthält ein rotbraunes Weichharz, das in Petroläther größtenteils löslich ist (Zellner)[3]).

8. Aus *Trametes cinnabarina* hat Zopf[2]) einen gelbbraunen, harzartigen Körper isoliert, welcher als Ausscheidungsprodukt der Hyphen des Hutteils und des Hymeniums auftritt. Er ist in Alkohol löslich und stellt eine gelbe Harzsäure dar. Daneben ist noch ein zweiter, ebenfalls in Alkohol löslicher Körper vorhanden, welcher prächtige rote, dem monoklinen oder triklinen System angehörige Kristalle bildet, sich in

1) Über Bestandteile des *Polyporus officinalis*, Dissertation, Erlangen 1886, S. 31.
2) Botanische Zeitung 1889, Nr. 4; Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 291.
3) Monatshefte für Chemie 1906, S. 123.

Säuren mit mehr roter, in Alkalien mit mehr gelber Farbe löst. Die alkoholische Lösung ist gelb. Zopf nennt ihn Xanthotrametin. Ob der Körper Harznatur besitzt, ist fraglich.

9. In den braunen, lederartigen Hüten von *Lenzites sepiaria* Sw. kommt nach Bachmann[1]) ebenfalls eine Harzsäure vor. Man gewinnt sie durch Extraktion der geraspelten Pilze mit Alkohol, nachdem man dieselben vorher mit Wasser ausgezogen. Der Körper ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Natriumkarbonat unlöslich, in Chloroform, Äther und verdünnten Alkalien leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung nimmt konzentrierte Schwefelsäure einen großen Teil des Harzes mit gelber Farbe auf und gibt es beim Verdünnen mit Wasser wieder an Äther ab. Salpeter- und Salzsäure verhalten sich ebenso. Eisenchlorid und Eisenvitriol färben die ätherische Lösung olivenbraun bis grün, ebenso Chlorkalklösung, welche jedoch bald entfärbend wirkt. Im Spektroskop zeigt sich eine einseitige Absorption der stärker brechbaren Hälfte des Spektrums, in dicker Schicht sogar auch eines Teils von Grün. In Alkalien ist das Harz löslich, kann auch der ätherischen Lösung durch 30%ige Lauge entzogen werden. Aus der alkalischen Lösung kann es durch Säurezusatz gefällt werden.

Terpene und verwandte Stoffe sind wahrscheinlich in Pilzen sehr verbreitet, aber bisher fast gar nicht studiert. Die meisten der höheren Pilze, welche im frischen Zustand nur wenig riechen, zeigen beim Welken oder Trocknen einen charakteristischen, vielen Arten gemeinsamen »Pilzgeruch«. Außerdem sind aber spezifische Gerüche bei Pilzen sehr verbreitet, so z. B. Aasgeruch: bei *Phallus impudicus* L., *Clathrus cancellatus* L.; Mehlgeruch: bei *Tricholoma flavobrunneum* Fr., *tigrinum* Schaeff., *graveolens* Pers., *Clitocybe ditopus* Fr.; Knoblauchgeruch: bei *Collybia porrea* Fr., *Marasmius scorodonius* Fr.; Rettiggeruch: bei *Hebeloma fastibile* Pers.; Pfeffergeruch: bei *Cantharellus aurantiacus* Fr. und *cibarius* Fr.; Anisgeruch: bei *Lentinus cochleatus* Pers., *Trametes suaveolens* Fr., *Clitocybe fragrans* Swob.; Cumaringeruch: bei *Clytocibe odora* Bull.; Obstgeruch: bei *Inocybe pyriodora* Pers.; Kampfergeruch: bei *Inoloma camphoratum* Fr.; Moschusgeruch: bei *Tuber mesentericum* Vitt. und *Nectria moschata*[2]). Außerdem finden sich verschiedene nicht näher definierbare Riechstoffe vor.

Aus *Amanita muscaria* L. hat Zellner[3]) einen kampferartigen Körper, Amanitol in kleiner Menge erhalten, indem er den getrockneten und gepulverten Pilz mit Wasserdampf destillierte. Er bildet feine,

1) Programm des Gymnasiums in Plauen 1886, S. 26.

2) Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 524.

3) Monatshefte für Chemie 1905, S. 268.

weiße Flocken, ist neutral und besitzt einen eigentümlichen, an Petersilie erinnernden Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 40°. Haensel[1]) erhielt aus getrockneten Steinpilzen (*Boletus edulis*) ein ätherisches Öl von angenehmem Pilzgeruch, dunkelbraun, leicht löslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, vom Schmelzpunkt 34°. Seine Menge betrug 0.056%. Auch im Mutterkorn soll sich nach Tanret[2]) in sehr kleiner Menge eine kampferartige Substanz finden.

16. Eiweißkörper.

Bis vor kurzem war über die Eiweißkörper der höheren Pilze fast gar nichts bekannt, obwohl schon Braconnot und Vauquelin das Vorkommen derselben erwähnen. Man hatte sich begnügt, bei Gesamtanalysen der eßbaren Pilze den Stickstoffgehalt zu bestimmen und daraus in gebräuchlicher Weise den Eiweißgehalt zu berechnen (siehe das Kapitel über den Nährwert der Pilze). Versuche zur Isolierung der Eiweißsubstanzen sind zuerst bei Bakterien gemacht worden. Nach Uffelmann[3]) findet sich im Champignon und ebenso in andern eßbaren Pilzen das durch Kochen fällbare Albumin, sodann ein durch verdünnte Essigsäure fällbares, leguminähnliches, ferner ein nach Abscheidung der beiden genannten Albuminate mittels Ammoniumsulfat fällbares Eiweiß, endlich auch Pepton. Es war schon früher aufgefallen, daß die Menge der mit Wasser und 10%iger Kochsalzlösung aus den Pilzen extrahierbaren Eiweißmengen im Verhältnis zum Gesamtstickstoff gering sei. Auch in Laugen lösen sich nur relativ kleine Mengen dieser Körper. Nach Winterstein[4]) geben die feinst gepulverten, mit Alkohol und Äther entfetteten Pilze *Boletus edulis* Bull. und *Psalliota campestris* L. an Wasser keine durch Essigsäure fällbaren Eiweißkörper ab; der wässerige Extrakt des ersteren enthält einen eigentümlichen stickstoff- und phosphorhaltigen Körper, der Extrakt des zweiten einen nicht näher untersuchten kristallisierbaren Stoff. Durch kalt gesättigte Ätzbarytlösung und durch 10—20%ige Salzsäure lassen sich Proteinstoffe aus den Pilzen extrahieren.

Iwanoff[5]) behandelte (außer mehreren Bakterien) *Aspergillus niger* van Tiegh., *Boletus edulis* Bull. und *Claviceps purpurea* Tul. in der Weise, daß er die Pilze mit einer konzentrierten Lösung von Kupferazetat

1) Pharmazeut. Zeitung 48, S. 315; Chem. Zentralblatt 1903, I, S. 1137.

2) Comptes rendus 86, S. 914 (1878).

3) Archiv für Hygiene 6, S. 105; Chem. Zentralblatt 1887, S. 370.

4) Zeitschrift für physiolog. Chemie 26, S. 438 (1898); Chem. Zentralblatt 1899, I, S. 496.

5) Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie 1, S. 524; Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 531.

1—2 Stunden digerierte. Hierauf wurde die Lösung mit Kalilauge gefällt und nach weiteren 12—24 Stunden die Lösung, welche die Biuretreaktion zeigte, vom Niederschlag abgegossen. Der letztere enthielt Hemizellulosen, Pilzmembran, sowie Kupferhydroxyd (siehe Fungin), während die Lösung die Eiweißkörper enthielt. Die letzteren wurden durch Zusatz von Essigsäure ausgefällt und erwiesen sich als Nukleoproteide. Sie zeigten bei verschiedenen Tieren (Kaninchen, Tauben, Fröschen), subkutan injiziert, heftige toxische Wirkungen.

Umfassende Untersuchungen haben Hofmann[1] und Winterstein[2] bezüglich der Proteinkörper des Steinpilzes (*Boletus edulis*) angestellt. Zunächst wurde untersucht, wie viel N-haltige Substanz durch Wasser, 10% Kochsalzlösung und Lauge verschiedener Konzentration in Lösung gebracht werden kann. Der entfettete Pilz enthielt im Mittel 6.2% N. Das betreffende Lösungsmittel wurde längere Zeit (24 Stunden) auf das gut zerkleinerte Material in der Kälte einwirken gelassen, dann die Lösung getrennt, und in einem aliquoten Teil derselben der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Es ergab sich:

Tabelle XIVa.

	H_2O	1% NaOH	3% NaOH	5% NaOH	10% NaCl
Löslicher Stickstoff (im Filtrat) .	2.26	2.47	2.95	2.98	2.28
Unlöslicher Stickstoff	3.76	3.47	3.22	3.17	3.53
Gesamtstickstoff.	6.20	6.20	6.20	6.20	6.20

Es zeigt sich, daß verdünnte Laugen und Kochsalzlösung nicht bemerkbar mehr N-haltige Substanz in Lösung zu bringen vermögen wie reines Wasser. Da letzteres wohl nur zum Teil den Stickstoff in Form von Proteiden enthält, so ist es erklärlich, daß aus den Laugenextrakten mit Essigsäure nur geringe Mengen von Niederschlägen gefällt werden können. Der Grund, warum so wenig Proteinkörper in Lösung gehen, ist nicht aufgeklärt. Die Annahme, daß die besondere Beschaffenheit der Zellmembranen den Zutritt lösender Agenzien erschwert, ist deshalb unwahrscheinlich, weil bei Versuchen mit feinst zerkleinertem Pilzmaterial keine höheren Gehalte an löslichem Stickstoff gefunden werden konnten. Vielleicht liegen die Proteide der Pilze in einer besonderen, schwer löslichen Form vor. Hofmann stellte nun die Tatsache fest, daß die alkalischen Extrakte, welche keine reduzierenden Eigenschaften haben

1) Über die chem. Bestandteile einiger Pilze, Dissertation, Zürich 1901.

2) Zeitschr. für physiolog. Chemie 26, S. 438; Chem. Zentralbl. 1899, I, S. 496.

und nur einen schwachen Niederschlag mit Phosphorwolframsäure geben, nach mehrstündigem Kochen mit verdünnten Säuren Fehlingsche Lösung deutlich reduzieren und eine größere Menge von Stoffen enthalten, welche durch Phosphormolybdänsäure gefällt werden. So wurde z. B. eine Pilzprobe, welche mit Äther, Alkohol, Wasser und kalter verdünnter Salzsäure (zur Beseitigung der Phosphate) behandelt worden war, 24 Stunden mit 1 %iger Natronlauge (1 Teil Pilz zu 10 Teilen Lauge) in der Kälte digeriert. Die Flüssigkeit wurde nun in zwei Teile geteilt, in dem einen der durch Phosphorwolframsäure fällbare und nicht fällbare N sogleich bestimmt, während der andere mit so viel konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde, daß die Flüssigkeit 10 %ig war, worauf dieselbe 6 Stunden gekocht wurde. Die direkt mit Wolframsäure gefällte Lösung gab:

0.35 % fällbaren und 0.35 % nicht fällbaren Stickstoff, die andere
0.57 » » » 0.15 » » » »

Kocht man aber länger, so wird die Menge der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffe wieder geringer. Bei einem zweiten Versuch, der ganz ebenso wie der vorige ausgeführt wurde, nur mit dem Unterschied, daß die eine Hälfte 24 Stunden mit Schwefelsäure gekocht wurde, ergab sich, daß die direkt mit Wolframsäure gefällte Lösung

0.33 % fällbaren und 0.33 % nicht fällbaren Stickstoff, die andere
0.23 » » » 0.49 » » » » enthält.

Das ist nur dadurch zu erklären, daß durch längeres Kochen mit stärkeren Säuren solche Abbauprodukte der Proteinkörper entstehen, welche nicht mehr durch Phosphorwolframsäure gefällt werden. Aus den vorhin genannten Versuchen schließt Hofmann, daß in dem Steinpilz Albuminate vorliegen, welche durch Alkali gelöst, aber nicht durch Phosphorwolframsäure gefällt werden können, und hält die Möglichkeit für nicht ausgeschlossen, daß diese Stoffe in Verbindung mit Kohlehydraten stehen; diese Verbindungen können hydrolytisch gespalten werden, wobei dann die eigentlichen Albuminate und reduzierend wirkende Kohlehydrate entstehen. Hofmann untersuchte ferner die Einwirkung von Ätzbaryt und verschiedenen Säuren. Nach Einwirkung der betreffenden Reagenzien wurde filtriert oder auch, weil die Flüssigkeiten oft sehr schlecht filtrieren, dekantiert, und die Lösung mit Phosphorwolframsäure gefällt. Sodann wurde der Stickstoffgehalt sowohl im Phosphorwolframsäureniederschlag, sowie im Filtrat von demselben bestimmt (nach Kjeldahl). Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle XIVb.

	Art der Behandlung	Prozente Stickstoff (der Trockensubstanz)				
		im Wolframsäureniederschlag	im Filtrat davon	Gesamter löslicher Stickstoff	im Rückstand	Gesamtstickstoff
1	Pilz, mit Äther extrahiert, dann 1 Stunde mit Wasser erwärmt	1.065	1.095	2.16	3.865	6.02
2	Pilz direkt mit CO_2haltigem Wasser 2 Stunden bei 5 Atmosphären Druck behandelt	2.11	0.835	2.945	3.205	6.20
3	Mit Äther, Alkohol und Wasser extrahiertes Material 1 Stunde am Wasserbade mit verdünnter Salzsäure behandelt	1.075	0.195	1.27	2.625	3.895
4	Material wie bei 3 vorbehandelt, 24 Stunden mit 3%iger Schwefelsäure in der Kälte digeriert	1.16	0.39	1.55	2.50	4.05
5	Wie 4, nur 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt	1.52	0.43	1.95	—	—
6	Material wie bei 4 u. 5, mit Kieselflußsäure am Wasserbad erwärmt	1.73	0.64	2.37	—	—
7	Material wie früher, 1/2 Stunde mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt	2.17	1.07	3.24	—	—
8	Dasselbe Material, 1/2 Stunde mit alkoholischer Salzsäure am Wasserbad behandelt	1.92	0.75	2.67	—	—
9	Dasselbe Material 48 Stunden mit kalter Bariumhydroxydlösung behandelt (4 mal, jedesmal 12 h)	—	—	3.86	0.10	3.96
10	Wie 9, nur doppelt solange digeriert . .	—	—	4.02	0.11	4.13

Aus diesen Versuchen geht folgendes hervor: 1. Die Ätzbarytlösungen bringen mehr stickstoffhaltige Substanz in Lösung als Alkalilaugen, und ein großer Teil derselben ist durch Phosphorwolframsäure fällbar. (Dieser Teil wurde leider nicht quantitativ bestimmt.) 2. Von den Säuren löst konzentrierte Salzsäure bei nicht zu langer Einwirkung am meisten stickstoffhaltige Substanzen, von denen etwa zwei Drittel durch Phosphormolybdänsäure gefällt werden. Alkoholische Salzsäure, welche verwendet wurde, weil sie weniger stark dissoziiert ist, wirkt weniger günstig.

Aus einigen der Phosphorwolframsäureniederschläge wurde das Eiweiß in Substanz isoliert, indem dieselben in üblicher Weise mit Ätzbaryt zersetzt, der Überschuß des letzteren nach dem Filtrieren mit

Kohlendioxyd entfernt und nach Beseitigung des Bariumkarbonats die Lösungen eingedunstet wurden. Die so enthaltenen Produkte gaben alle spezifische Reaktionen der Eiweißkörper, enthielten etwa 14% Stickstoff und waren gelbliche, amorphe Substanzen. Sie zeigten keine Verschiedenheit, ob sie mittels Lauge, Ätzbaryt oder konzentrierter Salzsäure extrahiert worden waren.

Hofmann hat weiter die Abbauprodukte jener Eiweißstoffe näher untersucht, welche durch Extraktion mit konzentrierter Salzsäure aus dem Steinpilz gewonnen werden. Natürlich sind dieselben schon keine nativen Produkte mehr, sondern müssen als primäre Umwandlungsprodukte derselben angesehen werden. Dies geht schon daraus hervor, daß sie in Wasser leicht löslich sind. Die Darstellung dieser Eiweißstoffe geschah nach der Phosphorwolframsäuremethode (wie oben angegeben), die hydrolytische Spaltung nach dem von Kossel[1]) angegebenen Verfahren.

Der ursprüngliche Stickstoffgehalt des sirupösen Ausgangsproduktes betrug 15.36%. Ohne auf den bekannten Gang der Analyse hier näher einzugehen, sei bemerkt, daß Hofmann folgende Körper im analysenreinen Zustand isolieren konnte: Histidinchlorhydrat, $C_6H_9N_3O_2 . HCl + H_2O$ (die Analyse ergab 16.75% Cl, die Analyse des Silbersalzes lieferte 55.91% Silber; Identifizierung des Chlorhydrats durch Schmelzpunkt 260° und Kristallgestalt), Argininkupfernitrat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2\ Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ (Identifizierung: Wassergehalt 9.19%, Cu = 10.71%, Schmelzpunkt 113°, Fällungsreaktionen), Lysinplatinchlorid, $C_6H_{14}N_2O_2PtCl_6 + 3C_2H_5OH$ (Identifizierung: Alkohol = 19.82%, Platin 17.77%, Darstellung des Pikrats). Aus 100 g des mittels Salzsäure gewonnenen Präparates erhält man 6.3 g Histidin, 7—10 g Arginin und 6.3 g Lysin. Die Hälfte des Stickstoffs der zersetzten Substanz ist im Phosphorwolframsäureniederschlag enthalten, welcher nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure (nach Kossel s. o.) erhalten wird. In der Argininfraktion scheint noch ein anderer basischer Körper vorhanden zu sein. Von Aminosäuren hat Hofmann Leucin (16.75%) und Tyrosin isoliert und durch die bekannten qualitativen Reaktionen identifiziert. Auch durch künstliche Verdauung lassen sich nach Hofmann beträchtliche Mengen von Eiweißkörpern in Lösung bringen. Je 2 g Pilzpulver wurden, nach entsprechender Vorbehandlung (siehe die Tabelle XIVc) mit 200 ccm Pepsinlösung (enthaltend 0.067 g Pepsin) 24 Stunden bei 37° digeriert, während welcher Zeit allmählich 20 ccm 10% iger Salzsäure zugefügt wurden. Hierauf filtrierte man, fällte das Filtrat mit Phosphorwolframsäure und bestimmte sowohl in dieser Fällung als im Filtrat derselben den Stickstoff; außerdem wurde noch

1) Zeitschrift für physiolog. Chemie 25, S. 176.

der Stickstoffgehalt des Rückstandes festgestellt. Die Resultate waren folgende (Mittelwerte aus je 2 Bestimmungen):

Tabelle XIVc.

	Wässeriger Extrakt des Pulvers von *Boletus edulis* (Prozente Stickstoff auf Trockensubstanz)	Pulver desselben Pilzes, zuvor mit Äther, Alkohol und Wasser extrahiert (% Stickstoff)	Pulver desselben Pilzes, zuvor mit Äther extrahiert (Prozente Stickstoff auf Trockensubstanz)
Stickstoff im Rückstand	—	0.57	0.59
in der Lösung: Stickstoff im Phosphorwolframsäureniederschlag .	1.19	2.12	3.21
in der Lösung: Stickstoff im Filtrat davon	1.36	1.07	2.07

Die Menge der durch künstliche Verdauung extrahierbaren Eiweißstoffe ist also ebensogroß wie die durch Salzsäurebehandlung ausgezogene. Hofmann suchte nun aus den Verdauungsflüssigkeiten Abbauprodukte der Eiweißkörper, wie Albumosen und Peptone, zu gewinnen. Doch erhielt er durch die gebräuchlichen Fällungsmittel (Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Natrium- und Aluminiumazetat) keine oder nur spurenweise Fällung. Hingegen wurde die Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt und aus diesem Niederschlage ein Körper gewonnen, welcher im getrockneten Zustand ein gelbliches Pulver bildet, das die Eiweißreaktionen zeigt, Fehlingsche Lösung nicht reduziert, Schwefel und Spuren Phosphor enthält und aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt wird. Ein einheitlicher Körper wird hier wohl nicht vorliegen.

Es ist keine Frage, daß im wässerigen Auszug des Pilzes auch Eiweißkörper oder ihnen nahestehende Substanzen vorhanden sind, und zwar jedenfalls in einer Form, welche dem nativen Zustand näher steht, als die mit Hilfe von Laugen oder Säuren gewonnenen Präparate. Allein, diese wässerigen Pilzextrakte bilden ein derart kompliziertes Gemisch amorpher organischer Stoffe und unorganischer Salze, daß eine Isolierung chemischer Individuen aus diesem Körpergewirre bisher nicht möglich war. Immerhin mögen die Versuche Hofmanns und Zellners[1] erwähnt werden. Hofmann verwendete mit Äther und Alkohol extrahiertes Pilzpulver. Der wässerige Auszug wurde eingedampft und mit Alkohol gefällt, wobei das Viskosin Boudiers (siehe daselbst) in grauen, gallertartigen Fäden ausfiel. Diesen Körper hat Hofmann durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure von Phosphaten und durch Dialyse von organischen Verunreinigungen zu befreien gesucht. Es gelang

1) Monatshefte für Chemie 1906, S. 112.

ihm aber auf diese Weise weder den Phosphor-, noch den Stickstoffgehalt zu beseitigen. Auch die Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure ergab keine positiven Resultate. Es scheint, daß in dem sogenannten Viskosin Körper eigenartiger Natur vorliegen, welche bei der Hydrolyse kohlehydratartige, eiweißartige und Stickstoff enthaltende Substanzen nicht proteinartiger Natur liefern und möglich, ja wahrscheinlich zu dem Zellgerüst (Fungin) in chemischer und genetischer Beziehung stehen. Auch Zellner hat im Fliegenpilz peptonartige und stickstoffhaltige Substanzen unbekannter Natur gefunden, es gelang ihm aber nicht, dieselben zu isolieren.

Ein eigentümlicher, den Eiweißkörpern zugehöriger Stoff scheint das Plastin zu sein, welches nach Reinke[1]) den Hauptbestandteil der Gerüstsubstanz von *Aethalium septicum* L. bildet. Zu seiner Gewinnung preßt man das frische Protoplasma ab, behandelt den Rückstand zur Beseitigung des reichlich vorhandenen $CaCO_3$ mit verdünnter Salzsäure, wäscht gut aus, preßt ab, kocht mit Wasser aus, trocknet und extrahiert den Rückstand vollständig mit Alkohol und Äther. Das so erhaltene Produkt, dessen chemische Individualität fraglich ist, bildet, bei 105—108° getrocknet und zerkleinert, ein lehmfarbiges Pulver, welches fast aschenfrei ist und bei der Analyse 53.49% C, 7.22% H und 11.92% N ergab; außerdem ist Schwefel und Phosphor vorhanden, welche jedoch nicht quantitativ bestimmt wurden. Auffallend ist der geringe N-Gehalt des Plastins, welcher kaum 12% beträgt, während Eiweißstoffe sonst 16—18% davon enthalten. Reinke spricht den Gedanken aus, daß das Plastin eine Verbindung eines Eiweißkörpers mit einer organischen Phosphorverbindung sein könnte. Das Plastin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, 10%iger Kochsalzlösung, verdünnten Laugen und verdünnter Salzsäure. Dagegen wird es von stärkeren Laugen beim Kochen gelöst; aus dieser Lösung wird nach Loew[2]) mittels Essigsäure ein Körper gefällt, der die gewöhnlichen Eiweißreaktionen gibt. Auch in konzentrierter Salzsäure löst sich das Plastin (Zacharias)[3]). In Pepsin-Salzsäure quillt es auf, scheint aber nicht hydrolysiert zu werden. Außer dem Plastin kommen nach Reinke noch andere Proteinkörper in *Aethalium* vor: Zieht man das frische Protoplasma mit 10% Kochsalzlösung aus und sättigt diese in der Kälte durch Eintragen von Kochsalzstücken, so fällt in verhältnismäßig geringer Menge ein Eiweißkörper aus, den Reinke für Myosin hält. Man filtriert und setzt von der Flüssigkeit kohlensäurehaltiges Wasser im Überschuß zu, wobei reichlich Eiweißstoffe ausfallen, welche als Vitelline angesehen werden. Im Filtrat von dieser

1) Untersuch. aus dem botan. Laborat. der Universität Göttingen 1881, S. 50.
2) Botan. Zeitung 1884, S. 113.
3) Botan. Zeitung 1887, S. 281.

letzteren Ausscheidung lassen sich keine Proteinkörper mehr nachweisen. Albumine scheinen also nicht vorhanden zu sein. Hingegen erhielt Reinke Eiweißkörper aus der Nukleingruppe auf folgende Weise: Frisches Protoplasma, welches 24 Stunden lang mit kaltem Alkohol digeriert worden war, wird öfters mit Wasser verrieben und jedesmal abgepreßt. Hierauf wird die Substanz mit 1%iger Natronlauge angerührt, abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Man erhält eine gelblichweiße Fällung, welche phosphorhaltig ist. Das lufttrockene *Aethalium* (mit 4.80% H_2O) enthält nach Reinke:

Plastin	27.40%
Myosin	1 »
Vitellin	5 »
Peptone und Peptonoid . .	4 »
Nuklein, nicht quantitativ bestimmt.	

Eine neuerliche Untersuchung der Eiweißstoffe des *Aethalium* auf der Grundlage der modernen Eiweißchemie wäre sehr wünschenswert.

Hier wäre noch anzuschließen, daß Bamberger und Landsiedl[1]) in *Lycoperdon bovista* L. einen Körper gefunden haben, den sie als ein Cerebrosid ansehen. Solche Körper wurden bisher nur im Tierreich (Gehirn und Nervenmark) beobachtet. Die Darstellung geschah auf folgende Weise: Der bei der Gewinnung der beiden Ergosterinkörper (siehe S. 30) in Äther unlösliche Rückstand wurde nach Abdunsten des anhaftenden Äthers mit Chloroform ausgekocht, wobei er gallertig aufquillt. Der getrocknete Rückstand wurde mit der wenigen gleichartigen Substanz, welche durch Auskochen des Rückstandes der Chloroformlösung mit Äther und absolutem Alkohol gewonnen worden war, vereinigt, mit heißem absoluten Alkohol ausgekocht und das Unlösliche in heißem Eisessig gelöst. Nun wurde diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, worauf sich ein Körper ausschied, der nach dem Waschen und Trocknen im Exsikkator ein weißes, lockeres Pulver bildet. Von kaltem Wasser wird er nicht benetzt, in heißem wird er verkleistert und zeigt einen spermaartigen Geruch. In kalter Lauge und konzentrierter Schwefelsäure ist er unlöslich, von letzterer wird er zersetzt. Kurzes Kochen mit 2%iger Schwefelsäure liefert eine Lösung, welche Fehlingsches Reagens beim Erhitzen reduziert. Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich der Körper bei 165° und schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 180—200° zu gelbbraunen Tropfen. Er enthält keinen Schwefel und Phosphor. Die Analyse ergibt $C = 64.48\%$, $H = 11.41\%$ und $N = 1.48\%$.

1) Monatshefte für Chemie 1905, S. 650.

17. Fermente.

Wie die Fermente allenthalben im pflanzlichen Organismus für die biochemischen Prozesse von Bedeutung sind, so scheint dies bei den Pilzen, deren ganzer Lebensprozeß sich häufig in wenigen Tagen abspielt, in ganz besonderem Grade der Fall zu sein. Und in der Tat sind bisher in diesen Pflanzen zahlreiche Fermente aufgefunden worden, über welche nunmehr berichtet werden soll.

1. Invertierende Fermente.

Von diesen ist die Trehalase zu nennen, welche die Mykose (Trehalose) ebenso invertiert, wie dies das Invertin beim Rohrzucker tut (siehe Trehalose). Bourquelot wurde zur Entdeckung dieses Körpers durch die Beobachtung der Tatsache geführt, daß die Mykose ungemein rasch beim Altern oder Trocknen der Pilze verschwindet, während die Glukose, welche während des jugendlichen Zustandes der Pilze gar nicht oder nur in geringer Menge zu konstatieren ist, gleichzeitig an Menge auffallend zunimmt. Zunächst konnte Bourquelot[1]) das Ferment in zwei Schimmelpilzen *Aspergillus niger* v. Tgh. und *Penicillium glaucum* Link., sowie in *Volvaria speciosa* Fr. nachweisen. Es wurde aus dem erstgenannten Pilz isoliert. Da derselbe noch zahlreiche andere Fermente enthält, verfährt man nach Bourquelot zur Gewinnung der Trehalase so, daß man den gereinigten Pilz mit trockenem Sand zerreibt, 6 Stunden mit 95%igem Alkohol digeriert, abfiltriert, den Rückstand zwischen Filtrierpapier abpreßt und im Vakuum trocknet. Dieser Rückstand wird hierauf mit kaltem Wasser längere Zeit mazeriert und die so erhaltene Lösung mit Alkohol gefällt. Die Fällung wird filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das so gewonnene Produkt enthält natürlich verschiedene Stoffe, insbesondere noch Invertin und Maltase. Handelt es sich bloß darum, eine gut wirkende Fermentlösung zu gewinnen, so zieht man den genannten Schimmel etwa 4—5 Tage auf Raulinscher Flüssigkeit, entfernt dann die Nährlösung durch Abhebern und fügt statt ihrer Wasser von Zimmertemperatur hinzu, welches man etwa 12 Stunden mit dem Pilz in Berührung läßt. Das Wasser wird dann abgezogen und durch ein etwa gleiches Quantum frischen Wassers ersetzt. In diesem löst sich nun das Ferment, so daß man binnen 2—3 Tagen eine wirksame Lösung erhält. Das erste Waschwasser nimmt erfahrungsgemäß nur sehr wenig von dem Ferment auf. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Trehalaselösung spaltet nun die Trehalose glatt in zwei Moleküle Traubenzucker (10 ccm Fermentlösung wurden mit 10 ccm einer Lösung von

1) Bulletin de la société mycologique de France 9, S. 189 (1893).

1.828 g wasserfreier Mykose in 100 ccm Wasser gemischt; die Lösung zeigte im 20 mm-Rohr eine Drehung von 3° 36′, nach 18 Stunden 2° 20′, nach 6 Tagen 1°, worauf sie konstant blieb; die Rechnung ergibt unter der Voraussetzung, daß sich nur Dextrose im Sinne der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$ bilde, eine Drehung von 1.013°). Mykose aus Pilzen und Trehalose aus Trehalamanna verhalten sich dem Ferment gegenüber ganz gleich. Die Lösung des Ferments wird durch geringen Säurezusatz (2—4 mg auf 100 g Lösung) in ihrer Wirkung gefördert, größere Mengen Säure (etwa 0.2%) wirken lähmend. Das nach der ersten Methode dargestellte Trehalasepräparat enthält, wie bereits erwähnt, noch andere Fermente wie Invertin, Maltase, Diastase u. a., es wirkt also auch invertierend auf Rohrzucker und Maltose, verzuckernd auf Stärke usw. Bourquelot konstatierte nun, daß weder Hefeinvertin, noch Speicheldiastase, noch Emulsin auf die Mykose invertierend wirken. Das mykosespaltende Ferment ist also von den genannten verschieden. Schwieriger war es, nachzuweisen, daß die Maltase von der Trehalase verschieden sei. Doch gelang es Bourquelot, zu zeigen, daß die Maltase erst bei etwa 74—75° zerstört wird, während Trehalase schon bei etwa 64° unwirksam wird. Erwärmt man nämlich die obige Fermentlösung auf die letztere Temperatur, so büßt sie ihre Wirkung auf Mykose, nicht aber die auf Maltose ein, während Erwärmung auf 75° auch die Inversion der Maltose aufhebt. Die Trehalase ist also, wie es scheint, ein neues spezifisches Ferment der Pilze. Bourquelot und Herissey[1]) fanden nun, daß die Trehalase auch in anderen Pilzen vorkommt. Ihr Verfahren war folgendes: der frische Pilz (und zwar Stiel, Hut oder Hymenium separat) wird feinst gehackt und etwa 100 g des Breies mit 125 g Thymolwasser zerrieben, das Ganze möglichst gut ausgepreßt und durch ein nicht zu dichtes Tuch koliert. Der Lösung werden pro 100 ccm noch 0.3 g Thymol zugesetzt. Diese relativ große Menge des Antiseptikums wurde deshalb zugefügt, weil viele Pilze stark oxydierend wirkende Substanzen enthalten (siehe oxydierende Fermente), durch welche das Thymol umgewandelt und unwirksam gemacht werden könnte. In künftigen Fällen wird es vielleicht besser sein, nicht oxydierbare Antiseptika, wie lösliche Fluoride, Borsäure u. dergl., anzuwenden. Eine zweite ganz gleiche Probe B wird mit so viel Trehalose versetzt, daß auf 100 ccm 3 g des Zuckers kommen; eine dritte Portion C wird vor Beginn des Versuches zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Die Menge der Trehalose beziehungsweise des aus ihr gebildeten Traubenzuckers läßt sich recht genau bestimmen, da das Drehungsvermögen des erstgenannten Zuckers $[\alpha]_D = +197°$, das des

1) Bulletin de la société mycologique de France 21, 1. Heft (1905).

Traubenzuckers $[\alpha]_D = + 52.5^\circ$ beträgt, und nur der letztere auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirkt. Gleichzeitig kann man auch die im Pilzsaft etwa von vornherein enthaltene Trehalose bestimmen. Ist dieselbe nämlich vorhanden, so wird sich auch in der Probe A eine Änderung des optischen Drehungsvermögens und das Auftreten reduzierenden Zuckers bestimmen lassen. Die Probe C darf zu Beginn und Ende des Versuchs keine Veränderung zeigen. Die Flüssigkeiten werden vor Ausführung der analytischen Operationen mit Bleizuckerlösung gereinigt. Trotzdem sind in manchen Fällen Versuchsfehler nicht zu vermeiden, da sich z. B. bei *Boletus edulis* Bull. gezeigt hat, daß das Glykogen während des Versuchs durch ein anderes Ferment diastatisch abgebaut wird. Bourquelot und Herissey haben auf diese Weise nun eine Reihe von Pilzen untersucht, und zwar sowohl solche, welche Trehalose enthielten, als auch solche, in welchen dieser Zucker nicht gefunden werden konnte; sie unterschieden:

1. Pilze, welche in jungem Zustand nur Trehalose und keinen Mannit enthalten: *Boletus edulis* Bull. (im Stiel und Hymenium keine Trehalase, geringe Mengen im Hut), *Boletus aurantiacus* Bull. (ebenso), *Cortinarius elatior* Fr. (im Stiel keine Trehalase, wohl im Hut samt Hymenium). Diese Resultate stimmen mit den Beobachtungen über die Verteilung der Mykose im *Boletus edulis* überein (siehe S. 112).

2. Pilze, welche Mykose und Mannit enthalten. *Boletus badius* Fr. (Trehalase im Hut und Stiel vorhanden, nicht im Hymenium), *Amanita muscaria* L. (ebenso). Bei beiden Arten geht die Inversion der Mykose sehr langsam vor sich.

3. Pilze, welche nur Mannit enthalten: *Paxillus involutus* Batsch. und *Russula delica* Fr. Beide sind reicher an Trehalase wie die vorigen Arten. Hingegen enthält *Russula Queletii* Fr., welche auch nur Mannit enthält, sehr wenig Trehalase. Dies erklärt sich vielleicht daraus, daß die Trehalase je nach der Beschaffenheit des Pilzbreies nicht immer gleich schnell in Lösung geht, und daß ihre Menge je nach dem Alter des Pilzes wechseln dürfte.

Auch in *Boletus luteus* L., *Lactarius turpis* Weinm. und *Amanita rubescens* Fr. ist das Ferment gefunden worden, und es besteht wohl kein Zweifel, daß dasselbe allgemein in den Pilzen verbreitet ist und den raschen Abbau der Mykose zu Traubenzucker bewerkstelligt, welcher während des Wachstums und besonders während der Bildung des Hymeniums stattfindet.

Zwei andere invertierende Fermente, das Invertin und die Maltase, sind von Bourquelot[1]) in *Aspergillus niger* van Tiegh. nach-

1) Bulletin de la société mycologique de France 9, S. 230 (1893).

gewiesen worden. Ob sie auch in höheren Pilzen vorkommen, ist nicht festgestellt, aber nicht unwahrscheinlich.

2. Glykosidspaltende Fermente.

Die Pilze selbst enthalten, soviel man bis heute weiß, wahrscheinlich keinen glykosidischen Stoff[1]). Nach Bourquelot[2]) findet sich aber ein glykosidspaltendes Ferment in zahlreichen Pilzen, und zwar in solchen, welche auf lebenden Bäumen oder auf altem Holze wachsen; die Tätigkeit desselben besteht darin, die im Holze vorkommenden Glykoside (wie Amygdalin, Salizin, Koniferin, Äskulin usw.) hydrolytisch zu spalten und dem Ernährungsprozeß des Pilzes dienstbar zu machen. Ob das Pilzferment mit dem Emulsin identisch ist, läßt sich vorläufig nicht sagen. Die Gewinnung des Ferments geschah ganz ähnlich wie bei der Trehalase. Die Pilze wurden ausgepreßt, der Saft filtriert, mit 90%igem Alkohol gefällt, der Niederschlag getrocknet, gewogen und in Wasser gelöst. Die Versuchsergebnisse enthält die folgende Tabelle. Die Menge des Ferments betrug bei jedem Versuch 0.2 g.

Tabelle XV.

Name des Pilzes (und seiner Wirtspflanze)	Art und Gewicht des zugesetzten Glykosids	Versuchsdauer (in Stunden) und Temperatur	Menge der abgespaltenen Glykose	Prozente des gespaltenen Glykosids
Polyporus sulfureus Bull. (Weide)	Amygdalin 0.2 g	24 St. 20—22°	0.064 g	45.7
P. fomentarius L. (Buche), Saft aus dem Innern eines jungen Pilzes (wie im vorigen Versuch). .	Salizin 0.2 g	3 St. bei 40° hierauf 36 » » 20°	0.043 g 0.149 g	35.8 100
Armillaria mellea Fl.O. (Holunder)	Amygdalin 0.2 g	24 St. bei 14—15°	0.075 g	53.5
Collybia velutipes Curt. (absterbende Ulme) . .	Amygdalin 0.2 g	48 St. bei 15° u. hierauf 2 » » 40°	0.088 g	62.8
	Äskulin 0.2 g	48 St. bei 45° u. sodann 2 » » 40°	0.051 g	48.5
Auricularia sambucina Mart. (Holunder) . . .	Koniferin 0.2 g	72 St. bei 20—22°	0.095 g	100
	Amygdalin 0.2 g	24 » » 20—22°	—	100

Außer den genannten Spezies hat Bourquelot noch in zahlreichen anderen Pilzen dasselbe Ferment gefunden, und zwar in *Hydnum cirrhatum* (auf Buchenstrünken), *Trametes gibbosa* Pers. (alte Pappel-

1) Siehe übrigens S. 80 und 120.

2) Bulletin de la société mycologique de France 10, S. 49 (1894).

strünke), *Polyporus applanatus* Pers. (Stämme von Pappeln und Weiden), *P. biennis* Bull. (auf unterirdischen Strünken), *P. incanus* Quel. (auf Pappelstämmen), *P. frondosus* Schrank. (auf Eichenwurzeln), *P. squamosus* Huds. (auf Nußbäumen), *P. betulinus* Bull. (auf Birken), *P. lacteus* Fr. (auf verfaulten Buchen), *Fistulina hepatica* Huds. (auf Eichen), *Boletus parasiticus* Bull. (auf *Scleroderma*), *Lentinus ursinus* Fr. (auf faulem Holz), *L. tigrinus* Bull. (auf Strünken von Weiden und Eichen), *Lactarius controversus* Pers. (am Fuße von Pappeln), *Psalliota silvicola* Vitt. (auf Waldboden), *Hypholoma fasciculare* Huds. (auf alten Strünken), *Flammula alnicola* Fr. (ebenso), *Pholiota aegerita* Fr. (auf Pappeln), *P. spectabilis* Fr. (auf Eichenwurzeln), *P. mutabilis* Schaeff. (auf alten Strünken), *Claudopus variabilis* Pers. (auf abgestorbenen Stämmen), *Pleurotus ulmarius* Bull. (auf Ulmen), *Mycena galericulata* Scop. (auf alten Strünken), *Collybia fusipes* Bull. (auf verschiedenen Bäumen), *C. velutipes* Curt. (auf Ulmen), *C. radicata* Rol. (auf unterirdischen Stämmen), *Armillaria mucida* Schrad. (auf faulen Ulmenstämmen), *Phallus impudicus* L. (auf Erde), *Hypoxylon coccineum* Bull. (auf toten Buchenästen), *Xylaria polymorpha* Pers. (auf Baumstrünken), *Fuligo varians* Somm. (auf Sägespänen von Pappeln). Die erdrückende Überzahl dieser vielen Arten wächst also auf totem oder lebendem Holz. Hingegen fand Bourquelot in mehreren Arten, welche auf andern Substraten leben, das glykosidspaltende Ferment nicht (z. B. *Lactarius vellereus* Fr., *Russula cyanoxantha* Schaeff., *R. delica* Vaill., *Nyctalis asterophora* Fr., *Amanita vaginata* Bull., *Scleroderma verrucosum* Bull., *Aleuria vesiculosa* Bull., *Peziza aurantia* Fl., *Tuber aestivum* Vitt.). Es ergibt sich also, daß das Ferment fast nur in Pilzen sich findet, die entweder parasitisch auf Bäumen oder saprophytisch auf altem Holz leben; nun ist es bekannt, daß Holz und Kambium sehr häufig Glykoside enthalten, so z. B. die Weiden und Pappeln, welche so oft von Pilzen angefallen werden, das Salizin, die Äpfelbäume das Phloridzin usw.

3. Diastatische Fermente.

Derartige Fermente sind von Duclaux[1]), Atkinson[2]), Büsgen[3]) und Bourquelot[4]) in Schimmelpilzen gefunden worden und finden sich auch in Hefepilzen und Bakterien[5]). Ihre Wirkung ist die, daß sie Stärkekörner in Lösung bringen und die Stärkesubstanz in Dextrin, Maltose und Glykose spalten. Auch bei den höheren Pilzen ist das Vorhandensein diastatischer Fermente ziemlich allgemein beobachtet und auch ganz

1) Chimie biologique, S. 193, 195, 220 (1883).
2) Memoirs of the science departement, Tokio, Dalpaken 1881.
3) Berichte der deutsch. botan. Gesellsch. 3. Bd.
4) Bulletin de la société mycologique de France 9. Bd., S. 230 (1893).
5) Czapek, Biochemie der Pflanzen I, S. 285.

begreiflich, da auch diesen Organismen Stärke, Dextrin und ähnliche Polyosen in den verschiedenen Nährsubstraten dargeboten werden und in den Stoffkreislauf Eingang finden. Aber auch im internen Stoffwechsel der Pilze müssen derartige Fermente eine bedeutende Rolle spielen, da Glykogen und andere amorphe Kohlehydrate (siehe daselbst) ganz allgemein in den Pilzen verbreitet sind, und deren Abbau jedenfalls von hervorragender biochemischer Bedeutung ist. Ob die amylolytischen Fermente gleichzeitig auch glykogenspaltend wirken können, oder ob eigene Glykogenasen existieren, ist vorläufig nicht festgestellt, da bisher keines der Fermente in annähernd reinem Zustand isoliert werden konnte. Auch inulinspaltende Fermente finden sich bei Pilzen. Nach C. Koßmann[1]) sollen diastatische Fermente, welche auch Glykoside spalten können, in folgenden Pilzen vorkommen: *Agaricus esculentus*, *A. pascuus*, *A. columbetta* Fr., *Boletus aureus*, *Polyporus laevis*. H. und A. Euler[2]) fanden eine Diastase in *Boletus scaber* L. Im Mycel baumbewohnender Pilze konstatierten Grimbert und Ficquet[3]), im *Aethalium septicum* L. Wortmann[4]) Diastase. Hingegen scheint sie den *Ustilago*-Arten, dem *Oidium albicans* Rob. und *Hormodendron hordei* zu fehlen. Glykogenasen sind bisher nur bei Hefen- und Schimmelpilzen nachgewiesen worden[5]). Inulasen fand man in *Aspergillus niger* (Bourquelot[6]) und *Ustilago* (Grüss)[7]). Glykogenasen und Inulasen diffundieren nicht in die Kulturflüssigkeit und gehören daher zu den sog. Endoenzymen.

4. Zelluloselösende Fermente.

Die Durchbohrung und Auflösung pflanzlicher Zellmembranen, welche so häufig von parasitischen Pilzen ausgeführt wird, scheint auf der Abscheidung eines zelluloselösenden Fermentes (der Cytase) zu beruhen. De Bary[8]) hat aus den vegetativen Organen von *Sclerotinia sclerotiorum* Lib. ein Enzym isoliert, welches die Eigenschaft hat, Zellwandungen zum Quellen zu bringen und speziell die Mittellamelle krautartiger Pflanzen zu lösen. Er nannte es Pezizaenzym. Man kann es erhalten, indem man Möhren, welche von dem Pilz befallen wurden, mit Glyzerin extrahiert und den Auszug mit Alkohol fällt. Das gleiche Ferment wird nach de Bary auch von *Sclerotinia trifoliorum* Eriks. und nach Ward[9]) von einer verwandten, auf Lilien schmarotzenden Spezies produziert.

---

1) Journal de pharmacie et chimie (4) 22, S. 334.
2) Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 1107; Archiv för Kemie 1, S. 365.
3) Comptes rendus de la société biologique 1897, S. 962.
4) Zeitsch. f. physiolog. Chemie 6, S. 287 (1882).
5) Czapek, Biochemie d. Pflanzen I, S. 288.
6) Comptes rendus 116, S. 826 u. 1143 (1893).
7) Berichte der deutsch. botan. Gesellsch. 20, S. 213 (1902).
8) Botanische Zeitung Nr. 22 ff. (1886).
9) Annuary of Botany 2. Bd., S. 317 (1888).

Ferner fanden Herzberg und Grüss[1]) in *Ustilago*-Arten ein Reservezellulose verzuckerndes Enzym, Kissling[2]) und Behrens[3]) in der sog. *Botytris cinerea* ein nicht nur Reservezellulose und Pektin, sondern auch Zellulose selbst hydrolysierendes Ferment; ähnliche Körper dürften in *Saprolegnia* und *Rhizopus* vorkommen.

Bei höher organisierten Pilzen sind die zerstörenden Wirkungen der holzbewohnenden Arten seit langem bekannt. Diese Pilze vermögen die Zellmembranen des Holzes aufzulösen und die Zersetzungsprodukte desselben zu resorbieren. Dabei sollen auch die Pentosane hydrolysiert und deren Spaltungsprodukte, die Pentosen, assimiliert werden (Schorstein)[4]). Die Holzzerstörung durch Pilze hat besonders Hartig[5]) untersucht. Nach Czapek[6]) scheiden die holzzerstörenden Myzelien zweierlei Fermente aus: eins, welches die Kohlehydratester spaltet (Hadromase) und eins, welches die Kohlehydrate selbst hydrolysiert (Cytase). Im Safte des Hausschwammes (*Merulius*) hat Kohnstamm[7]) ebenfalls Cytase gefunden, und ein ähnliches Ferment enthält nach Biffen[8]) auch *Bulgaria inquinans* Wett. Auch Schimmelpilze vermögen Zellulose und Holz aufzulösen. Die Bedeutung der Bakterien für die Auflösung der Zellmembranen bei der Zellulosegärung, Vermoderung des Holzes, Röstung des Flachses usw. ist bekannt[9]).

5. Proteolytische Fermente.

Fermente, welche Eiweiß oder Gelatine in lösliche Form bringen oder gelöstes Eiweiß abbauen, sind in Bakterien, Schimmel- und Hefepilzen mehrfach gefunden worden[10]). Nach Sachs[11]) enthält auch *Coprinus stercorarius* reichlich ein peptonisierendes Enzym, minder reichlich nach Zopf *Oidium lactis*. Die höheren Pilze sind in dieser Beziehung genauer von Bourquelot und Herissey[12]) untersucht worden, welche mit Milch und Pflanzenkasein arbeiteten. Die Milch wurde in der Weise entfettet, daß je 250 ccm derselben mit einer Mischung 4 ccm ammoniakalischen Alkohols, 30 ccm 95%igen Alkohols und 225 ccm Äther ausgeschüttelt wurden. Die Pilze wurden mit Sand und ihrem doppelten Gewicht von

1) Berichte der deutsch. botan. Gesellsch. 20, S. 214 (1902).
2) Hedwigia 1889, S. 227.
3) Zentralblatt für Bakteriologie 4, S. 549 (1898).
4) Ebenda 9, S. 446 (1902).
5) Lehrbuch der Baumkrankheiten, 2. Aufl. 1889, S. 161.
6) Berichte der deutsch. botan. Gesellsch. 17, S. 166 (1899).
7) Beihefte z. botan. Zentralblatt 10, S. 116 (1901).
8) Annuary of Botany 15, S. 127 (1901).
9) Czapek, Biochemie d. Pflanzen I, S. 289 ff.
10) Literatur: Czapek, Biochemie d. Pflanzen II, S. 80 ff.
11) Vorlesungen 2. Aufl. S. 381.
12) Bulletin de la société mycologique de France 15. Bd. (1899).

Chloroformwasser verrieben und die Masse filtriert. Das Filtrat muß eventuell nochmals filtriert werden, bis es ganz klar abläuft. Je 40 ccm der Milch wurden mit 20 ccm Pilzsaft gemischt und 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, worauf in 15 ccm der Flüssigkeit das noch vorhandene Kasein durch Ausfällen mit Essigsäure bestimmt wurde (A). Zum Vergleich wurde eine zweite Portion Milch mit Pilzsaft versetzt, der vorher zur Zerstörung des Fermentes gekocht worden war (B), und eine dritte Portion (C) statt mit Pilzsaft mit der gleichen Menge Chloroformwasser gemischt. Im übrigen wurde wie bei (A) verfahren. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen jene Mengen Kasein, welche in 15 ccm der Lösung nach Beendigung des Versuchs (4 Tage) vorhanden waren.

Tabelle XVI.

Name der Pilzspezies	A	B	C	Zersetztes Kasein	
				in 15 ccm	in Proz.
Amanita muscaria L.	0.039	0.256	0.248	0.217	87.5
A. rubescens Fr.	0.179	0.230	0.226	0.051	21.7
A. mappa Fr.	0.212	0.236	0.235	0.024	10.2
Clitocybe nebularis Batsch. . .	0.031	0.262	0.255	0.231	90.5
C. geotropa Bull.	0.152	0.212	0.193	0.060	31.0
Pholiota spectabilis Fr. . . .	0.196	0.248	0.244	0.052	21.3
Psalliota campestris L. . . .	0.012	0.201	0.195	0.189	96.9
Hypholoma fasciculare Bolt. .	0.157	0.248	0.238	0.091	38.2
Cortinarius glaucopus Schaeff.	0.119	0.213	0.207	0.094	45.4
Lactarius controversus Pers. .	0.195	0.216	0.204	0.021	10.3
L. turpis Fr.	0.176	0.255	0.248	0.079	31.8
L. velutinus Bert.	0.239	0.269	0.248	0.030	12.1
Russula delica Vaill.	0.211	0.240	0.241	0.029	12.0
Boletus edulis Bull.	0.059	0.222	0.211	0.163	77.1
B. spadiceus Schaeff.	0.173	0.244	0.229	0.071	31.0
B. scaber Bull.	0.168	0.259	0.254	0.091	35.8
B. erythropus Kr.	0.185	0.254	0.244	0.069	28.2
B. aurantiacus Bull.	0.180	0.232	0.208	0.052	25.0
Polyporus sulfureus Fr. . . .	0.027	0.140	—	0.113	—
P. betulinus Fr.	0.203	0.205	0.207	0	0
Fistulina hepatica Huds. . .	0.258	0.253	0.242	0	0
Phallus impudicus L.	0.170	0.172	—	0	0
Scleroderma verrucosum Bull. .	0.168	0.238	0.227	0.070	30.8
Lycoperdon gemmatum Batsch.	0.164	0.223	0.218	0.059	27.0
Clavaria formosa Pers. . . .	0.177	0.231	0.219	0.054	24.6
Aleuria Proteana Boud. . . .	0.019	0.203	0.192	0.184	95.8
Aspergillus niger v. Tgh. . .	0.153	0.213	0.188	0.060	31.9

Aus den Zahlen geht hervor, daß in den meisten Fällen eine proteolytische Wirkung erfolgt, doch sind Regelmäßigkeiten nicht zu bemerken. Dies rührt zum Teil daher, daß das Kasein im Verlauf einiger Zeit sich ausscheidet und nur bei A sich wieder auflöst. Von 27 Spezies zeigten nur 3 gar keine Wirkung. In einem Falle, nämlich bei *Clitocybe nebularis*, untersuchte Bourquelot auch die Spaltungsprodukte des Milchkaseins; nach Beseitigung des Kaseins durch Essigsäure, Aufkochen und Filtrieren erhält man eine Flüssigkeit, welche durch Salpetersäure nicht gefällt wird, mit Alkohol eine Trübung gibt und die Biuretreaktion zeigt. Dies weist auf die Bildung von Peptonen hin. Auch das Tyrosin, welches bei der Trypsinwirkung (des Pankreassaftes) sich bildet, konnte nachgewiesen werden, und zwar einerseits durch die Schwarzfärbung, welche dieser Körper mit dem Saft von *Russula delica* gibt (siehe oxydierende Fermente), anderseits durch Eindampfen der Flüssigkeit nach Beseitigung des Kaseins, wobei sich Tyrosin in feinen Nadeln ausschied. Gleichzeitig wurde auch Leucin gefunden. Die Farbenreaktion mit Russulasaft wurde auch bei den andern Spezies sofort oder nach einiger Zeit erhalten, nur bei *Polyporus betulinus*, *Fistulina hepatica* und *Phallus impudicus* trat sie nicht ein. Das Pilzferment wirkt also peptonisierend wie das Trypsin. Auch Kasein aus süßen Mandeln wird, wenn auch langsam, peptonisiert. 4 g Kasein wurden mit 100 ccm des wie oben angegeben bereiteten Pilzsaftes von *Clitocybe nebularis* verrieben und 0,2 g Kristallsoda zugefügt. Die Auflösung ging langsam vor sich, nach 11 Tagen waren 2 g des Kaseins umgewandelt; die schwarzgefärbte Flüssigkeit enthielt Leucin und wahrscheinlich auch Tyrosin; das letztere wurde durch das oxydierende Ferment des Pilzes unter Bildung des schwarzen Farbstoffes oxydiert. Proteolytische Fermente sind ferner nachgewiesen worden: in *Stachybotrys atra* Corda von Zopf[1]), in *Ustilago*-Arten von Herzberg[2]), in *Mykorrhiza*-Pilzen von Shibata[3]), in Hutpilzen von Hjort[4]), Fermi und Buscaglioni[5]) und in holzbewohnenden Pilzen von Kohnstamm[6]). Diese Fermente wirken ganz ähnlich wie Pankreastrypsin und können als Pilztrypsine bezeichnet werden. Delegienne und Mouton[7]) haben in Hutpilzen ein dem Erepsin ganz ähnliches Enzym gefunden, welches sowie jenes bloß Albumosen hydrolysiert. Dieselben Forscher entdeckten im Saft von *Amanita* und andern

1) Die Pilze 1890, S. 449.
2) Zopf, Beiträge 1895.
3) Jahrb. für wissenschaftl. Botanik 37, S. 670 (1902).
4) Zentralblatt für Physiologie 10, S. 192 (1896).
5) Zentralblatt für Bakteriologie 5 (1899).
6) Beihefte z. botan. Zentralblatt 10, S. 90 (1901).
7) Comptes rendus 136, S. 633 (1903).

Hutpilzen ein Ferment, welches das Pankreassekret ebenso aktiviert wie die Enterokinase des Dünndarms. Vines[1]) machte die Existenz eines Erepsins in *Psalliota campestris* L. wahrscheinlich. Nuklein- und argininspaltende Fermente sind bisher bloß bei Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen gefunden worden, doch ist ihr Vorhandensein in höheren Pilzen nicht unwahrscheinlich. Auch in *Aethalium septicum* ist ein peptonisierendes Ferment nachgewiesen worden (Reinke[2]), Krukenberg[3]), Celakowsky[4]).

6. Chitinspaltende Fermente.

Solche Pilze, welche als Parasiten auf Insekten und Würmern auftreten, scheiden Stoffe aus, welche es den Hyphen ermöglichen, durch die oft ziemlich dicken Chitinpanzer hindurchzudringen. *Empusa muscae* (auf der Stubenfliege) und *Cordyceps*-Arten[5]) (auf Insektenlarven) wären hier zu nennen. Die Chitinhülle mancher Würmer wird von Schimmelpilzen[6]) durchbohrt.

Hier dürften sich wohl auch die hornlösenden Enzyme der *Onygena*-Arten anschließen, kleiner, trüffelartiger Pilze, welche auf Federn, Hörnern, Hufen u. dgl. wohnen, mit ihren Myzelfäden in die Hornmasse eindringen und sie zerstören.

7. Fettspaltende Fermente.

Manche Pilze sind imstande, tierische und pflanzliche Fette aufzuzehren, so z. B. *Empusa radicans* (in der Kohlweißlingsraupe) *Arthrobotrys oligospora* Fres. (in *Anguillula*-Arten), Schimmelpilze, welche auf ölhaltigen Samen wachsen. Zopf[6]) vermutete, daß bei solchen Pilzen die Umwandlung der Fette in zur Diosmose geeignete Verbindungen unter Vermittlung eines lipolytischen Fermentes vor sich geht. In neuerer Zeit sind tatsächlich mehrfach Lipasen in Schimmelpilzen aufgefunden worden[7]). Zellner[8]) fand, daß die höheren Pilze ein fettspaltendes Ferment enthalten, welches bewirkt, daß das Pilzfett während des Lebensprozesses der Pilze zum Teil verseift wird, der Verseifungsprozeß schreitet während des Trocknens noch fort (siehe Pilzfette). Zunächst wurde mit Fliegenpilzpulver gearbeitet, welches mittels kaltem Petroläther entfettet worden war. Je 40 g dieses Pulvers wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Fett gut verrieben, dann 10 Teile Wasser oder $^1/_4$-n. Säure oder $^1/_4$-n. Ammoniak

1) Annals of botany 18, S. 289 (1904).
2) Untersuch. aus d. botan. Laborat. d. Universität Göttingen 1881, S. 52.
3) Untersuch. aus d. physiolog. Institut d. Universität Heidelberg 2, S. 273.
4) Flora 1892, Ergänzungsband S. 237.
5) De Bary, Morphologie und Biologie der Pilze 1880, S. 381.
6) Nova acta 52, Nr. 7.
7) Czapek, Biochemie der Pflanzen I, S. 148.
8) Monatshefte für Chemie 1905, S. 253 und 1906, S. 119.

zugesetzt und die Proben in mit Filtrierpapier zugebundenen Gläsern längere Zeit stehen gelassen. Es ergaben sich folgende Resultate.

Tabelle XVII.

Art des Fettes	Dauer des Versuchs und Temperatur	Säurezahl des Fettes zu Beginn	Säurezahl des Fettes zu Ende	Verseifungszahl des Fettes	Gespaltenes Fett in Prozenten
Olivenöl (mit H_2O) . .	631 Stund. 20°	2.52	89.01	192	46
Olivenöl (mit H_2SO_4) .	497 Stund. 20°	2.52	67.56	192	35
Talg (mit H_2SO_4) . .	631 Stund. 45°	1.69	95.52	200	48
Talg (mit NH_3) . . .	646 Stund. 45°	1.69	86.40	200	43

Die Säurezahlen der verwendeten Fette selbst hatten sich während der Versuchsdauer nicht merklich geändert. Der Zusatz von Säure oder Ammoniak scheint keinen erheblichen Einfluß auf den Spaltungsvorgang auszuüben zum Unterschied von dem Rizinusferment, dessen Tätigkeit an die saure Reaktion der Flüssigkeit geradezu gebunden ist. In einer zweiten Versuchsreihe wurden je 20 g Pilzpulver, 60 g Fett und 10 g Wasser miteinander gut verrieben. Das Pilzpulver wurde diesmal nicht entfettet, doch wurde solches verwendet, welches schon ein Jahr alt war, um dem Fehler, welcher in der Säuerung des Pilzfettes während der Versuchsdauer begründet ist, auszuschließen. Natürlich mußte der Säuregehalt des Pilzfettes selbst bestimmt und in Rechnung gesetzt werden. Die Probenahme fand alle sechs Wochen statt, der ganze Versuch währte 18 Wochen, da, wie erwähnt, die Spaltung des Fettes im Pilze selbst etwa vier Monate in Anspruch nimmt. Alle Proben befanden sich in mit Filtrierpapier verschlossenen Gläsern und kamen gemeinsam in ein Wasserbad, welches während der ganzen Zeit auf 40 bis 45° erwärmt wurde. Es wurde gleichzeitig die Säurezahl der Fette und der mit Pilzpulver gemischten Proben ermittelt. Die Säurezahl des im Pilzpulver enthaltenen Fettes wurde zu verschiedener Zeit zweimal bestimmt und ergab denselben Wert, so daß sie während der Versuchsdauer als konstant angesehen werden kann, und zwar verbrauchten die in 10 g Pilzpulver enthaltenen freien Fettsäuren 3.15 ccm $^1/_2$-n. Lauge zur Neutralisation. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XVIII.

Versuchsdauer in Wochen	Rizinusöl				Rüböl				Kunerol			
	Säurezahl		Verseifungszahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl		Verseifungszahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl		Verseifungszahl	Prozente Fett gespalten
	ohne Pilzzusatz	mit Pilzzusatz			ohne Pilzzusatz	mit Pilzzusatz			ohne Pilzzusatz	mit Pilzzusatz		
6	1.93	79.5	180.1	43	6.41	106.8	175.2	61	0.30	123.3	251.4	49
12	2.3	84.2	180.1	46.5	6.5	121.1	175.2	69	0.6	141.2	251.4	56
18	2.9	85.0	180.1	47	6.65	123.3	175.2	70	1.0	145.0	251.4	58

Aus diesen Resultaten ergibt sich mit Bestimmtheit, daß im Fliegenpilz eine Substanz enthalten ist, welche eine langsame, aber weitgehende Spaltung verschiedener Fette bewirkt; diese Spaltung kann wohl nur als eine fermentative Verseifung betrachtet werden. Aber die Unterschiede gegenüber den bisher bekannt gewordenen fermentativen Fettspaltungen sind sehr erheblich. Vor allem fällt die Langsamkeit des Vorganges auf. Schon das im Pilze selbst vorhandene Fett, welches infolge innigerer Berührung mit dem Ferment, feinerer Verteilung und wohl auch infolge seiner chemischen Beschaffenheit bezüglich seiner Spaltung unter günstigeren Bedingungen steht wie die fremden, mit dem Pilzpulver gemischten Fette, bedarf Monate, bis der Verseifungsvorgang beendet ist, ohne daß derselbe auch nur annähernd quantitativ verliefe (es werden etwa 78% gespalten). Bei den fremden Fetten wird die Reaktionsgeschwindigkeit schon nach 12 Wochen so klein, daß, wie aus Tabelle XVIII ersichtlich, die Zunahme des Säuregehaltes kaum mehr analytisch kontrollierbar ist, um so weniger, als die Bestimmungsweise keine ganz zufriedenstellende ist. (Die Beseitigung der letzten Anteile des Petroläthers aus den Extrakten ist, wenn sich leichter flüchtige Fettsäuren vorfinden, wie beim Kunerol, ohne Verluste an letzteren nicht möglich.) Begreiflicherweise ist auch der Prozentsatz verseiften Fettes unter diesen Umständen geringer wie beim Pilzfett selbst. Immerhin wird in den bisher untersuchten Fällen meist mehr als die Hälfte gespalten. Am besten verseifte sich, wie die Versuche ergaben, Rüböl, ebenso werden auch Olivenöl und Talg gut gespalten, weniger leicht Kokosfett (Kunerol), am schwierigsten Rizinusöl. Das erstgenannte Fett steht dem Pilzfett an Spaltungsfähigkeit kaum nach (70%). Es ist ja auch von vornherein zu erwarten gewesen, daß die chemische Beschaffenheit der zur Verwendung kommenden Fette von wesentlichem Einfluß auf den Vorgang sein muß.

Weiter hat Zellner eine Reihe von Pilzen aus verschiedenen systematischen Gruppen in bezug auf die Säurezahlen (und Verseifungszahlen) untersucht. Sämtliche Pilze wurden in getrocknetem Zustand (8 Wochen nach dem Einsammeln) untersucht. Die Resultate waren die folgenden:

Tabelle XIX.

		Feuchtigkeit	Fettgehalt	Säurezahl des Fettes	Verseifungszahl des Fettes	Prozente Fett gespalten
1	*Lepiota procera* Fr. . . .	11.11	3.21	153.5	202.6	75.7
2	*Lactarius vellerus* Fr. . .	9.51	8.46	131.6	174.2	75.5
3	*Rhymovis atrotomentosa* Batsch.	10.40	3.00	75.1	150.2	50.0
4	*Cantharellus cibarius* Fr. .	9.56	3.94	102.9	214.4	48.0
5	*Boletus elegans* Schum. . .	11.55	2.52	132.5	176.6	75.0
6	*Polyporus confluens* AS. .	7.90	22.82	45.06	76.17	59.1
7	*Hydnum repandum* L. . .	9.34	4.65	126.7	191.0	66.3
8	*Clavaria flava* Fr.	9.29	3.06	122.4	228.2	53.6
9	*Lycoperdon gemmatum* Batsch.	10.18	1.18	120.2	223.2	53.8

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß sämtliche untersuchten Pilzfette in beträchtlichem Grade (zur Hälfte bis zu zwei Dritteln) gespalten sind (man vergleiche das 3. Kapitel).

Das Mutterkornfett allein hat auch nach langem Liegen keine hohe Säurezahl (5.1). Zellner vermutete, daß dies mit dem Umstande zusammenhängt, daß das Mutterkorn eine parasitische Dauerform darstellt, während die andern untersuchten Pilze Saprophyten von kurzer Lebensdauer sind. Doch zeigten auch zwei Baumschmarotzer: *Trametes suaveolens* Fr. und *Polyporus fomentarius* L. Fette mit hohen Säurezahlen (die frischen Pilzfette ergaben 48.4 beziehungsweise 53.7).

Für die Versuche, die fettspaltende Wirkung der Pilzpulver auf andere Fette zu untersuchen, wurden die Pilzproben kalt entfettet. Nach der Extraktion wurden die Pilzpulver auf Filtrierpapier ausgebreitet, um das Abdunsten des Petroläthers zu befördern. Als Probefett wurde Rüböl verwendet, weil dieses sonst schwer verseifbare Fett bei früheren Versuchen sich als gut spaltbar erwiesen hatte.

Das Fett wurde bei der Probenahme diesmal nicht mit Petroläther extrahiert, sondern aus der Mischung durch Abpressen und Filtrieren gewonnen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XX.

		Nach 6 Wochen		Nach 12 Wochen	
		Säurezahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl	Prozente Fett gespalten
	Rüböl ohne Pilzzusatz Säurezahl zu Beginn 3.3, Verseifungszahl 176.5	3.4	1.9	3.7	2.1
1	*Lepiota*	57.2	32.4	72.4	41.0
2	*Galorrheus*	67.5	38.2	79.4	45.0
3	*Rhymovis*	15.2	8.6	23.0	13.0
4	*Cantharellus*	7.2	4.1	8.6	4.8
5	*Boletus*	66.7	37.7	93.6	53.0
6	*Polyporus*	7.5	4.2	11.2	6.3
7	*Hydnum*	8.1	4.5	10.9	6.1
8	*Clavaria*	25.2	14.2	45.9	26.0
9	*Lycoperdon*	117.7	66.6	130.9	74.1

Es zeigt sich, daß von den neun Pilzproben vier eine kräftige, zwei eine schwache, drei eine kaum merkliche Spaltung des Rüböls veranlaßten. Vergleicht man in den beiden Tabellen XIX und XX die beiden äußersten rechten Kolonnen, so findet man, daß der zu erwartende Parallelismus in den Zahlen nur bei den Proben 1—5 kenntlich ist, während bei den übrigen Proben auffallende Abweichungen davon stattfinden. Insbesondere ist die fast gänzliche Wirkungslosigkeit der Pulver von *Polyporus* und *Hydnum* schwer begreiflich. Hingegen läßt sich die bemerkenswert kräftige Wirkung des Pulvers von *Lycoperdon* dadurch erklären, daß dieses Pulver infolge seines reichlichen Sporengehaltes sich großenteils in einem Zustande höchst feiner Verteilung befindet, wie sie durch mechanische Zerkleinerung bei allen übrigen Pilzen auch nicht annähernd erreicht werden konnte, und weil vielleicht die Sporen selbst reicher an der fettspaltenden Substanz sind als das übrige Gewebe des Pilzkörpers. Die Werte der Säurezahlen sind niedriger wie bei den früheren Versuchen beim Fliegenpilz, weil dort bei höherer Temperatur gearbeitet worden war (45°), während die vorliegende Versuchsreihe bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 20°) durchgeführt wurde.

Durch Erhitzen oder Zusatz von Sublimat wird die fettspaltende Wirkung des Pilzpulvers aufgehoben, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

Tabelle XXI.

Clavaria flava Fr. (Probe wie oben)	Säurezahl (Pilzpulver nicht erhitzt)	Säurezahl (Pilzpulver vor dem Versuch auf 110° erhitzt)
Nach 6 Wochen	25.2	3.7
Nach 12 Wochen	45.9	4.2

Tabelle XXII.

Lepiota procera Fr., Probe wie oben, nur 2 mit 2 ccm 2%iger Sublimatlösung versetzt	1 Säurezahl (ohne Sublimat)	2 Säurezahl (mit Sublimat)
Nach 6 Wochen.	57.2	3.9
Nach 12 Wochen	72.4	4.4

Aus alledem geht hervor, daß in den Pilzen ein fettspaltendes Ferment in ziemlich allgemeiner Verbeitung sich vorfindet.

8. Oxydierende Fermente.

Die oydierenden Fermente sind deshalb interessant, weil sie nicht wie alle übrigen Enzyme hydrolytisch wirken, sondern die Verbindung gewisser Körper mit dem Luftsauerstoff vermitteln. Ihre Anwesenheit in den Pilzen hat schon Schönbein[1]) im Jahre 1856 dargetan, indem er zeigte, daß der Saft von *Boletus luridus* Schaeff. und *Agaricus sanguineus*? (vielleicht *Boletus purpureus* Fr.) Guajakharzlösung bläut, und daß er diese Eigenschaft durch Kochen verliert. Ausgedehnte Untersuchungen über die oxydierenden Fermente haben Bourquelot und Bertrand[2]) angestellt, deren Resultate im folgenden mitgeteilt werden sollen. Das Ferment, um welches es sich hier handelt, hat eine auffallende Ähnlicheit mit dem von *Hikorokuro Yoshida*[3]) im Saft des Lackbaumes (*Rhus vernicifera*) entdeckten und von Bertrand[4]) näher untersuchten, Laccase benannten Ferment. Zum Nachweis des Pilzferments benutzt man eine verdünnte Lösung des Guajakharzes, welche in möglichst vollen, gut verschlossenen Fläschchen im Dunkeln

1) Journal für praktische Chemie 67, S. 496 (1856).
2) Bulletin de la société mycologique de France 12, S. 18 (1896).
3) Journal of the chemical society 43, S. 472 (1883).
4) Société chimique de Paris 11, S. 614 u. 717 (1894).

aufbewahrt werden muß; auf die Anwesenheit eines Fermentes ist nur zu schließen, wenn die Blaufärbung längstens binnen einer halben Minute auftritt. Besonders reich an oxydierendem Ferment sind die *Russula*-Arten. Der Saft von *Russula foetens* Vers., welchen man erhält, wenn man den frischen Pilz unter Zusatz des gleichen Gewichtes Chloroformwassers zu Brei zerreibt und denselben nach einer Stunde abpreßt, gibt folgende Reaktionen: mit Guajaklösung Blaufärbung, mit Laccol Braunfärbung, mit Pyrogallol Kristalle von Purpurogallin, mit Hydrochinon Bildung von Chinon und Chinhydron, mit Gallussäure Braunfärbung unter lebhafter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Kohlendioxyd. Wird die Pilzlösung mit einem Überschuß von Alkohol versetzt, so bildet sich eine geringe Menge eines klebrigen Niederschlages, welcher in Wasser gelöst ebenfalls oxydierende Wirkung zeigt, doch bleibt ein beträchtlicher Teil des Ferments in Lösung; dasselbe ist also in mäßig verdünntem Weingeist löslich. Dasselbe zeigt sich auch gegen Wärme verhältnismäßig sehr widerstandsfähig. Man muß den Pilzsaft einige Zeitlang kochen, bis seine oxydierende Wirkung verschwindet. Sämtliche genannte Reaktionen gibt auch die oben erwähnte Laccase. Das Vorkommen des Ferments zeigt eine gewisse Gesetzmäßigkeit in systematischer Beziehung, so zwar, daß in gewissen Gattungen (z. B. *Russula*, *Lactarius*) fast alle, in andern (*Psalliota*, *Cortinarius*) nur ganz wenige Arten dasselbe besitzen. In manchen Fällen ist das Ferment mit riechenden Substanzen (so z. B. bei *Clitocybe odora* Bull., *Inocybe pyriodora* Pers.) oder mit an der Luft sich färbenden Stoffen (*Boletus erythropus* Pers., *cyanescens* Bull., *Russula nigricans* Bull., *Lactarius flavidus*, *theiogalus* Bull.) vergesellschaftet. Bisweilen ist es im Pilzkörper ungleich verteilt, so z. B. bei *Amanita strangulata* Fr. und *vaginata* Bull. bloß im innersten Teil des Stiels, bei den *Lactarius*-Arten im Fleisch des Stiels mit Ausnahme der Rindenschicht. Endlich findet es sich bei manchen Spezies nicht in jungen Exemplaren, wohl aber in vorgeschrittenen, so z. B. bei *Hydnum repandum* L. und *Hypholoma lacrymabundum* Fr. Die folgende Liste von 200 Arten gibt an, welche Spezies die Guajakreaktion zeigen, und welche nicht.

Calocera viscosa Pers. und *Auricularia mesenterica* Dicks. geben keine Reaktion.

Clavaria cinerea Bull. gibt keine Reaktion, *formosa* Pers. schwach.

Hydnum repandum L. gibt die Reaktion deutlich,

Stereum purpureum Pers. sehr deutlich (seidenartiges Gewebe).

Polyporus biennis Bull. zeigt die Reaktion. *P. nummularius* Fr., *sulfureus* Bull., *Forquignoni* Quil., *adustus* Will., *frondosus* Fl.Dan. geben keine Reaktion. *Boletus tesselatus* Hill., *versicolor* Rostk., *scaber* Bull., *luridus* Schaeff., *erythropus* Pers., *felleus* Bull., *aurantiacus* Bull., *luteus* L.,

lividus Bull., *badius* Fr. geben die Reaktion. *B. appendiculatus* Schaeff., *chrysenteron* Bull., *piperatus* Bull., *castaneus* Bull., *edulis* Bull., *subtomentosus* L., *granulatus* L., *variegatus* Sw. geben keine Reaktion.

Marasmius epiphyllus Fr., *rotula* Scop., *ramealis* Bull., *oreades* Bolt., *peronatus* Bolt. und *urens* Bull. geben keine Reaktion.

Nyctalis asterophora Fr. gibt die Reaktion. Das Ferment liegt in einer zickzackförmig verlaufenden Zone zwischen Hutgewebe und Hymenium.

Cantharellus cibarius Fr., *tubaeformis* Bull. gibt die Reaktion, *C. carbonarius* zeigt keine Reaktion.

Russula nauseosa Pers., *lutea* Huds., *ochracea* Pers., *chamaeleontina* Fr., *aurata* With, *integra* L., *fragilis* Pers., *ochroleuca* Pers., *pectinata* Bull., *fellea* Fr., *foetens* Pers., *cyanoxantha* Schaeff., *lepida* Fr., *rubra* DC., *virescens* Schaeff., *furcata* Lam., *delica* Vaill., *adusta* Pers., *nigricans* Bull. geben sämtlich die Reaktion, meist stark.

Lactarius volemus Fr., *lilacinus* Lasch., *fuliginosus* Fr., *theiogalus* Bull., *quietus* Fr., *vellereus* Er., *piperatus* Scop., *pyrogalus* Bull., *flavidus* Berd., *blennius* Fr., *controversus* Pers., *turpis* Weinm., *velutinus* Bertil., *zonarius* Bull., *torminosus* Schaeff., *scrobiculatus* Scop., *subombonatus* Lindg. geben die Reaktion, *L. subdulcis* Bull. und *mitissimus* Fr. nicht.

Hygrophorus chlorophanus Fr., *conicus* Scop., *lucorum* Kalchbr., *cossus* Sonerb., *chrysodon* Batsch. zeigen keine Reaktion.

Paxillus involutus Batsch., gibt eine kräftige Reaktion, *P. atrotomentosus* Batsch. nicht.

Cortinarius impennis Fr., *cinnamomeus* L., *sublanatus* Sow., *elatior* Fr., *collinitus* Pers., *purpurascens* Fr., *triomphans* Fr., *armillatus* Fr., *bolaris* Pers., *cinnabarinus* Fr., *Krombholtzii* Fr. geben keine Reaktion; *multiformis* zeigt die Reaktion.

Bolbitius hydrophilus gibt keine Reaktion.

Coprinus micaceus Bull., *atramentarius* Bull. zeigt keine Reaktion.

Psathyra sarcocephala Fr. gibt keine Reaktion.

Hypholoma lacrimabundum Fr. gibt im erwachsenen Zustand die Reaktion, nicht im jugendlichen. Auch *H. Candolleanum* Fr., *fasciculare* Huds. und *sublateritium* R. geben keine Reaktion.

Stropharia coronilla Bull. und *aeruginosa* Curt. keine Reaktion.

Psalliota haemorrhoidaria, *campestris* L., *silvicola* Vitt. und *angusta* Fr. geben die Reaktion, *Ps. comtula* Fr. nicht.

Crepidotus mollis Schaeff. keine Reaktion.

Hebeloma crustuliniforme Bull., *fastibile* Fr., *sinapizans* Parl. zeigen schwache Reaktion (nur am Grunde des Stiels), *H. versipelle* Fr. keine Reaktion.

Inocybe pyriodora Pers., *dulcamara* Alb. et Schw. geben die Reaktion, *asterospora* Quib. (schwach, nur am aufgeschwollenen Teil des Stiels), *I. geophylla* Sow., *lucifuga* Fr., *lanuginosa* Bull., *rimosa* Bull., *fastigiata* Schaeff. nicht.

Pholiota mutabilis Schaeff. zeigt schwache Reaktion nur im Stiel, *P. marginata* Batsch., *spectabilis* Fr., *squarrosa* Müll., *aurivella* Batsch., *radicosa* Bull. nicht.

Claudopus variabilis Pers. gibt keine Färbung.

Clitopilus orcella Bull. ebenso.

Entoloma prunuloides Fr. zeigt schwache Reaktion im Stiel.

Eccilia nudata Fr. gibt deutliche Färbung.

Leptonia chloropolium Fr. gibt die Reaktion.

Pluteus chrysophaeus Schaeff. und *P. Roberti* Fr. zeigen keine Reaktion.

Pleurotus dryinus und *Pometi* Fr. gibt undeutliche Färbung.

Mycena pura Pers., *galericulata* Scop., *polygramma* Bull., *pelianthina* F. geben keine Reaktion.

Collybia dryophila Bull., *maculata* Alb. et Schw., *fusipes* Bull., *longipes* Bull. und *radicata* Relh. geben keine Reaktion, *C. platyphylla* nur eine schwache Färbung an der Übergangsstelle vom Stiel zum Hut.

Clitocybe odora Bull., *cyathiformis* Bull. und *nebularis* Batsch. zeigen eine deutliche, *Cl. infundibuliformis* Schaeff. und *cerussata* Fr. eine schwache, langsame, *Cl. socialis, laccata* Scop., *suaveolens* Schum. und *inversa* Scop. keine Reaktion.

Tricholoma terreum Schaeff., *melaleucum* Pers. und *nudum* Bull. geben die Färbung, *Tr. pessundatum* nur im Hutfleisch nahe den Lamellen. *Tr. albobrunneum* Pers., *personatum* Fr., *rutilans* Schaeff., *equestre* L. zeigen keine Reaktion. *Armillaria bulbigera* Alb. et Schw., gibt die Reaktion, *A. mellea* nicht.

Lepiota crustata Alb. et Schw., gibt die Färbung, *L. procera* Scop. und *carcharias* Pers. nicht.

Amanita strangulata Fr. und *vaginata* Bull. geben die Reaktion, *A. aspera* Fr., *rubescens* Fr., *pantherina* DC., *muscaria* L., *phalloides* Fr., *mappa* Fr. geben keine Reaktion.

Phallus impudicus L. zeigt nur am basalen Teil Reaktion.

Scleroderma vulgare Fl. und *verrucosum* Bull. geben keine Reaktion.

Tulostoma granulosum Lév. ebenso.

Lycoperdon coelatum Bull. gibt keine Reaktion, *perlatum* Pers., *piriforme* Schaeff. am inneren Teil.

Borista plumbea Pers. zeigt langsame Reaktion.

Peziza succosa Fl., *aurantia* Fl. zeigen keine Färbung, *macropus* Pers. gibt nur eine schwache Reaktion.

Helvella lacunosa Afzel. gibt keine Reaktion.

Xylaria polymorpha Lk. ebenso.

Reticularia maxima Fr. ebenso.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß, wie bereits oben erwähnt, manche Gattungen viele fermentführende Spezies enthalten, andere wieder sehr wenige oder keine. Aber eine allgemeine Regel ist dies durchaus nicht.

Nach Schönbein (s. oben) geben oxydierende Fermente mit Anilin Färbungen. Bourquelot[1]) fand, daß der Saft fermentreicher Pilze mit Anilin erst nach einiger Zeit eine blaßgelbe Färbung liefert. Viel rascher tritt die Reaktion bei Anwesenheit von etwas Essigsäure ein, welche die Funktion des oxydierenden Ferments (wenigstens bezüglich der Guajakreaktion) nicht beeinträchtigt. Versetzt man den Saft von *Russula delica* Vaill., welcher von den oben erwähnten Spezies der Gattung am wenigsten gefärbt ist, mit Anilin und wechselnden Mengen 1—50 ‰iger Essigsäure, so färben sich diese Flüssigkeiten rasch an der Luft, während eine Vergleichsflüssigkeit ohne Essigsäure nach einigen Stunden noch ganz blaß gefärbt war; o- und p-Toluidin ergaben ganz ähnliche Resultate, bei ersterem entstand eine violettblaue, bei letzterem eine rosa Färbung, welche von Äther aufgenommen wird. Ähnliche Versuche wurden mit einer Phenollösung angestellt, welche sich rasch bräunte. Hier verhinderte Essigsäure die Reaktion, wogegen Sodalösung sie beförderte. Auch o-, m-, p-Kresol, Hydrochinon, Pyrogallol, Resorcin, Guajakol, Eugenol, m-Toluidin und Xylidin gaben mit dem Pilzsaft verschiedene Färbungen, wenn durch die essigsaure, beziehungsweise mit Soda versetzte Lösung ein Luftstrom gesaugt wird. Die Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis kann bei dem Oxydationsvorgang je nach der Natur des verwendeten Körpers eine wichtige Rolle spielen. Die Einwirkung des Fermentes gleicht derjenigen der in der Farbindustrie angewendeten Oxydationsmittel. Dies erhellt besonders aus folgendem Versuch[2]): 10 g »Anilinöl für Rot« wurden in 300 ccm Wasser gelöst, mit 5 g Essigsäure versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde mit 50 ccm des Mazerationssaftes von *Russula delica* (10 g) versetzt und durch die Lösung ein Luftstrom gesaugt. Nach einigen Minuten färbte sich die Flüssigkeit violettrot. Der Farbstoff läßt sich aus der konzentrierten Flüssigkeit durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung abscheiden. Der Versuch ist besonders deshalb bemerkenswert, weil er mit einer so geringen Pilzmenge ausgeführt wurde.

In einer weiteren Abhandlung[3]) untersuchte Bourquelot, ob das

---

1) Comptes rendus 123, S. 260; Chem. Zentralblatt 1896, II, S. 798.

2) Comptes rendus 123, S. 315; Chem. Zentralblatt 1896, II, S. 798.

3) Journal de pharmacie et de chimie (6), 4, S. 145; Chem. Zentralblatt 1906, II, S. 799.

auf die Guajaklösung bläuend wirkende Ferment auch zugleich das auf Tyrosin wirkende ist. Pilze, deren Ferment kräftig auf die Guajaktinktur einwirken und auch auf Tyrosin reagieren, sind folgende: *Boletus tesselatus* Gill., *scaber* Bull., *felleus* Bull.; *Russula ochracea* Pers., *integra* L., *delica* Vaill., *virescens* Schaeff., *foetens* Pers., *furcata* Lam., *lepida* Fr., *pectinata* Bull., *lutea* Huds., *citrina* Schaeff., *cyanoxantha* Schaeff.; *Lactarius volemus* Fr., *piperatus* Scop., *theiogalus* Bull., *fuliginosus* Fr., *vellereus* Fr.; *Paxillus involutus* Batsch.; *Psalliota campestris* L.; *Hebeloma mitratum* L.; *Amanita spissa* Fr., *vaginata* Bull.; *Scleroderma vulgare* Fr. Pilze, deren Saft langsam auf Tyrosin und Guajaktinktur einwirkt, sind: *Amanita pantherina* DC.; *Collybia fusipes* Bull., *radicata* Relh.; *Elaphomyces asperulus* Vittad. Pilze, deren Saft weder auf Tyrosin, noch Guajaktinktur wirkt, sind: *Boletus edulis* Bull., *appendiculatus* Schaeff.; *Clitocybe infundibuliformis* Schaeff.; *Amanita rubescens* Fr.; *Scleroderma verrucosum* Pers.; *Hydnum repandum* L. Bloß auf Guajaklösung und nicht auf Tyrosin wirkt der Saft von *Nyctalis asterophora* Fr. Mit einigen der genannten Extrakte tritt die Tyrosinreaktion sofort, mit andern erst nach einiger Zeit ein; die letzteren enthalten möglicherweise noch andere Substanzen, welche leichter oxydierbar sind wie das Tyrosin. Fast stets ist die Wirkung auf Guajaktinktur mit derjenigen auf das Tyrosin gleich. Trotzdem dürfte es sich um zwei verschiedene Enzyme handeln (siehe S. 202). Zum Vergleich wurden die oxydierenden Fermente einiger Phanerogamen untersucht, nämlich *Senecio vulgaris*, *Lactuca sativa*, *Sonchus oleraceus* und *Taraxacum deus leonis.* Die durch Behandlung der Blätter mit dem fünffachen Gewicht Wasser erhaltenen Flüssigkeiten bläuten sofort Guajaktinktur, wirkten aber auf Tyrosin nicht ein. Der Löwenzahnextrakt verliert schnell, besonders im Licht, seine oxydierenden Eigenschaften, was beim Saft von *Russula delica* nicht der Fall ist. Setzt man zu 2 ccm des Auszugs der Blätter von *Lactuca sativa* einen Tropfen einer 1.5 % igen Blausäurelösung, so verliert derselbe seine Fähigkeit, Guajaktinktur zu färben. Bei dem Extrakt von *Russula delica* sind unter gleichen Umständen 2 ccm Blausäurelösung nötig, um die Wirkung auf Guajakharz zu vernichten, die Oxydation des Tyrosins wird jedoch schon durch geringere Mengen verhindert. Die Fermente der genannten Pflanzen scheinen also von dem Pilzferment verschieden zu sein. Um die oxydierenden und hydratisierenden Fermente zu vergleichen, wurde die Wirksamkeit eines durch Papier filtrierten Auszuges von *Russula delica* mit der eines durch Filtration durch eine Tonzelle erhaltenen verglichen. Im letzteren Falle werden die hydratisierenden Fermente zurückgehalten. Es zeigte sich, daß das zweite Filtrat schwächer wirkte wie das erste.

In einer späteren Mitteilung[1]) gibt Bourquelot an, daß man ohne Schädigung des Ferments auch 50%ige methyl- und äthylalkoholische Lösungen verwenden kann. Die beiden Alkohole werden durch das Ferment nicht oxydiert. Es ist dies vorteilhaft bei Untersuchung solcher Stoffe, welche in Wasser wenig oder gar nicht löslich sind. So wurde o-, m-, und p-Xylenol untersucht, welche alle drei oxydiert wurden, ferner Thymol, Carvacrol, α- und β-Naphtol. Mit α-Naphtol entsteht erst eine violette Färbung, später ein blauer Niederschlag, mit β-Naphtol ein weißer, allmählich gelb werdender Niederschlag. Das Ferment wirkt nicht auf alle Phenole ein.

Chodat und Bach[2]) stellten aus *Russula foetens* Pers. und *Lactarius vellereus* Fr. ein Präparat dar, welches reich an Oxydase ist. Der Preßsaft der frischen Pilze wird mit der 3fachen Menge 95%igen Alkohols versetzt, der klebrige Niederschlag filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 40° getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 125 g aus 35 kg des Pilzes. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in Wasser gelöst und neuerdings mit Alkohol gefällt. Für die Oxydationsversuche löst man 3 g der Rohoxydase in 60 ccm Wasser unter Verreiben, digeriert eine halbe Stunde bei 40° und filtriert. Diese Lösung scheidet nach 2 Stunden aus Pyrogallollösung Gallopurpurin aus, wirkt ebenso rasch auf Hydrochinon unter Bildung von Chinhydron, bläut Guajaktinktur und färbt schwach essigsaure Jodlösung nach wenigen Minuten violett, später schwarzblau. Gekochte oder mit Sublimat versetzte Oxydaselösung wirkt nicht ein. Die Rohoxydase enthält auch Körper, welche Jod addieren oder reduzieren. Gibt man nämlich zu einer Jodkaliumlösung etwas Jod nnd setzt die Oxydaselösung zu, so entfärbt sich die Lösung und beginnt erst nach einiger Zeit sich wieder zu färben. Der frische, unmittelbar aus dem *Lactarius* ausgedrückte Saft gibt auf mit Indigokarmin getränktem Papier die Isatinreaktion, nicht aber der durch Zerhacken und Auspressen der Pilze gewonnene Saft. Die Oxydationsvorgänge in der Zelle sind also viel lebhafter als die gewöhnlichen Oxydasewirkungen. Sehr bemerkenswert ist nun die Entdeckung der beiden genannten Autoren, daß die Lactariusoxydase sich aktivieren, d. h. in ihrer Wirkung beträchtlich verstärken läßt, wenn man den Saft von Kürbissamen oder Meerrettigwurzeln zufügt. Die letzteren Flüssigkeiten enthalten eine Peroxydase genannte Substanz, welche die Fähigkeit hat, die Wirkung der oben beschriebenen Oxydase zu steigern, ohne selbst oxydierende Wirkungen zu äußern. Wenigstens wirkt sie weder auf Guajaktinktur, noch auf Jodlösung. Der Vorgang erinnert an

1) Comptes rendus 123, S. 423; Chem. Zentralblatt 1896, II, S. 799.

2) Berliner Berichte 35, S. 3943.

die Aktivierung des H_2O_2 durch Ferrosalze u. dgl. Für die betreffenden Versuche ist es nötig, den Pilzsaft auf das 100fache, obige Oxydaselösung auf das 50fache zu verdünnen. Man stellt nun 3 Eprouvetten nebeneinander, gibt in alle 3 die gleiche Menge Guajaktinktur und Oxydaselösung, ferner in die erste 5 Tropfen Peroxydaselösung, in die zweite 5 Tropfen durch Kochen oder Vergiftung gelähmte Peroxydaselösung, in die dritte keine Peroxydase. In der ersten Eprouvette tritt sofort Färbung auf, in der zweiten und dritten erst nach Stunden. Chodat und Bach[1]) haben die Ansicht aufgestellt, daß alle Oxydasen als Gemische von Fermenten zweierlei Art aufzufassen seien. Fällt man nämlich die wässerige Lösung der Rohoxydase des Lactariussaftes mit Alkohol, so kann man zwei Fraktionen erhalten: eine, welche in 40%igem kalten Alkohol löslich ist, auf Guajaktinktur nicht bläuend und auch sonst nicht oxydierend, aber auf H_2O_2 aktivierend wirkt und eine Peroxydase ist, und eine zweite, welche in 40%igem Alkohol fast unlöslich ist, Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnimmt und durch die obige Peroxydase aktiviert wird; dieses Enzym wird als Oxygenase bezeichnet. Nach dieser, bisher experimentell nicht ganz sichergestellten Auffassung erscheinen die Oxygenasen als peroxydartige Körper, welche durch ein zweites Ferment (Peroxydase) aktiviert werden, so daß sie ihren Sauerstoff an oxydierbare Körper abgeben. Der Bachschen Peroxydase gleich oder sehr ähnlich sind die von Loew[2]) Katalasen genannten Enzyme, welche ebenfalls Zerfall des H_2O_2 bewirken. Katalasen sind von Bach und Chodat[3]) in *Sterigmatocystis nigra* und von H. und A. Euler[4]) in *Boletus scaber* gefunden worden.

18. Toxine.

An die Fermente schließen sich naturgemäß die Toxine an, jene eiweißartigen Stoffe, welche bereits in sehr kleinen Mengen intensive toxische Wirkungen zeigen. Während bei Bakterien die Ausscheidung von Toxinen ein sehr häufiges Phänomen ist, konnte bei höheren Pilzen erst in wenigen Fällen die Anwesenheit solcher Stoffe nachgewiesen werden.

So fand Dupetit[5]) in *Boletus edulis* einen Giftstoff, den er Myko-

---

1) Berliner Berichte 36, S. 606 (1903).

2) Zeitschr. für Biologie 43, S. 256 (1902). Siehe auch Czapek, Biochemie der Pflanzen II, S. 472 ff.

3) Berliner Berichte 36, S. 1756 (1903).

4) Chem. Zentralblatt 1906, I, S. 1107.

5) Comptes rendus 95, S. 1367; Chem. Zentralblatt 1883, S. 73; Pharmazeutical Journal and Transactions 1889, S. 808; Chem. Zentralblatt 1889, I, S. 695.

zymase nennt. Bei subkutaner Injektion wirkt derselbe tödlich, nicht aber, wenn er innerlich eingenommen wird. Durch Hitze wird er zerstört, Mikroorganismen ändern seine giftigen Eigenschaften nicht, Wasser- und Sauerstoff ebenfalls nicht, wohl aber Ozon. Er ist unlöslich in Holzgeist, Alkohol, Chloroform und Äther, Berührung mit Alkohol schwächt seine giftigen Eigenschaften. Der größere Teil des Körpers kann aus der wässerigen Lösung durch phosphorsauren oder gerbsauren Kalk, Gerbsäure oder Bleihydroxyd gefällt werden. Aus der wässerigen Lösung mit Alkohol niedergeschlagen, ist die Substanz weiß, wird aber beim Trocknen grau. Das trockene Pulver löst sich langsam aber vollständig in Wasser. Diese Lösung ist gefärbt, zeigt Pilzgeruch und liefert beim Erhitzen einen reichlichen, flockigen Niederschlag. Mykozymase wurde von Dupetit auch in andern Pilzen, so in *Psalliota campestris* L., *Amanita phalloides* Fr., *rubescens* Fr., *vaginata* Bull. und *caesarea* Schaeff. gefunden.

In *Amanita phalloides* Fr. finden sich nach Kobert[1]) neben einem Alkaloid (Muskarin) zwei Toxine, deren Wirkung sehr der akuten Leberatrophie gleicht. In den deutschen Ostseeprovinzen tritt häufig die gelbe Leberatrophie auf, eine Krankheit, welcher 70% der Befallenen erliegen, und als deren Ursache Kobert den Genuß obiger Pilze betrachtet. Zur Gewinnung der Toxine werden die Pilze zuerst kurze Zeit mit kaltem Äther und Alkohol behandelt; hierauf extrahiert man aus dem Pilzpulver mit physiologischer Kochsalzlösung die beiden Toxine; die Lösung kann durch Dialyse einigermaßen gereinigt werden. Längere Einwirkung von Alkohol oder Kochhitze zerstört diese Toxine. Das eine wirkt ähnlich giftig wie Phosphor oder Pulegon. Das zweite, welches Phallin genannt wird, ist in seiner Wirkung ähnlich, nur viel stärker wie Helvellasäure, es löst die roten Blutkörperchen auf und wirkt auch auf die Niere ein. In eßbaren Pilzen fand es Kobert nicht.

Auch der Fliegenpilz (*Amanita muscaria* L.) enthält neben den giftigen Basen noch ein Toxin, welches in Alkohol unlöslich und sehr zersetzlicher Natur ist (Harmsen)[2]). Es bewirkt rauschartige Erscheinungen, welche durch Atropin nicht beseitigt werden können (vgl. S. 63). Mit dem Vorhandensein dieses Körpers mag es zusammenhängen, daß frische Pilze eine stärkere Giftwirkung ausüben wie getrocknete.

---

1) Sitzungsberichte der Dorpater naturforsch. Gesellschaft 9, Heft 3; Chem. Zentralblatt 1892, II, S. 929; Sitzungsberichte der naturforsch. Gesellschaft zu Rostock 1899, Nr. 5; Chem. Zentralblatt 1899, II, S. 781.

2) Chemikerzeitung, Repertor. 1904, S. 10; Archiv für experimentelle Pathologie 50, S. 361 (1903).

19. Der Milchsaft der Pilze.

Eine Reihe von Pilzen ist durch das Vorkommen von Milchsaftgefäßen ausgezeichnet, welche in botanischer Hinsicht mehrfach untersucht wurden[1]). Die chemische Zusammensetzung des Pilzsaftes ist noch sehr unvollständig bekannt, da seine relative Menge gering, und die Gewinnung mühsam ist. Beim Zerbrechen oder Zerschneiden frischer Pilze fließt er freiwillig aus, und zwar insbesondere dort, wo die Lamellen an das Hutfleisch grenzen, doch liefert ein Individuum mittlerer Größe nicht mehr wie 14—15 Tropfen. Jüngere, kleinere Individuen geben oft mehr Milchsaft als größere, ausgewachsene. Es ist unzulässig, die Pilze auszupressen, da sich sonst dem Milchsaft der übrige Pilzsaft beimischt. Milchsaftführend ist vor allem das Genus *Lactarius*, sowie einige Arten von *Russula* und *Fistulina hepatica* Fr. Der Milchsaft von *Lactarius* ist zuerst von Boudier[2]) untersucht worden. Er sieht ihn als eine eiweißhaltige Füssigkeit an, in welcher feste oder flüssige Harze in feinster Verteilung suspendiert sind. Der Grad dieser Verteilung soll mit der Schärfe des Saftes in Beziehung stehen, und zwar dermaßen, daß der Saft von Pilzen wie *L. controversus* Pers. und *plumbeus* Bull., deren Harzkügelchen nur 0.0001 mm Durchmesser haben, sehr scharf ist, während bei *L. deliciosus* L. und *serifluus* DC., deren Harzkörnchen 0.0002 mm oder mehr Durchmesser haben, wenig oder keine Schärfe zu bemerken ist. Die Farbe des Milchsaftes ist häufig weiß, doch färbt er sich mitunter an der Luft gelb, grau, olivengrün, violett oder rot, bisweilen ist aber von Anfang an eine Färbung vorhanden (so z. B. bei *L. deliciosus* L. eine rote). Er gerinnt meist von selbst an der Luft, rascher durch Einwirkung von Wärme oder Alkohol. Boudier betrachtet als Bestandteil des Milchsaftes noch eine gummiartige Substanz (Mycetid). Bezüglich der Harze ist bereits im 15. Kapitel das Nötige mitgeteilt worden. Chodat und Chuit[3]) haben in dem Milchsaft von *Lactarius piperatus* L. eine Säure $C_{15}H_{30}O_2$ (Laktarsäure, siehe daselbst) und einen harzigen Körper, das Piperon, gefunden, welches dem Pilz seinen pfefferartigen Geschmack verleiht. Außerdem ist Albumin, Mannit und Bernsteinsäure darin enthalten. Nach Kobert[4]) enthalten alle *Lactarius*-Arten brennend schmeckende, auf den Darmkanal wirkende Harze, daher der Genuß auch der für eßbar gehaltenen Arten nicht ratsam ist. Manche

1) z. B. de Bary, Morphologie und Biologie der Pilze 1880, S. 322; Weiß, Wiener Akademieberichte 91, S. 166 (1883).

2) Die Pilze 1867, S. 77.

3) Archiv de sciences physic. de Génève 21, S. 258 (1889); siehe auch S. 42.

4) Chem. Zentralblatt 1902, II, S. 929.

Polyporeen besitzen eigentümliche harzführende Hyphen, welche das Harz nach außen hin abscheiden (siehe S. 175). Bambeke[1]) und Istvanffy[2]) geben an, daß die meisten Agaricineen »Saftgefäße« besitzen, deren Milchsaft aus Eiweiß, Fett, Harz, Farbstoff, Glykogen und Dextrin besteht; bei *Lentinus cochleatus* Pers. ist auch ein ätherisches Öl von Anisgeruch vorhanden.

20. Nährwert der Pilze.

Die Beurteilung der Pilze als Nahrungsmittel ist zu verschiedenen Zeiten eine ziemlich ungleiche gewesen. Zunächst schienen die Gesamtanalysen, welche man nach den in der Nahrungsmittelchemie gebräuchlichen Methoden bei verschiedenen Pilzspezies durchgeführt hat, und zwar namentlich der hohe Stickstoffgehalt die Ansicht zu begründen, daß den Pilzen ein ganz besonders hoher Nährwert zukomme, welcher den der meisten andern pflanzlichen Nahrungsmittel, wenigstens was die Proteinstoffe betrifft, überrage. Bevor diese Ansicht näher diskutiert werden kann, sollen die bisher gewonnenen analytischen Ergebnisse in der folgenden Tabelle XXIII aufgeführt werden. Die Autoren, welche Analysen von Pilzen ausgeführt haben, sind Loesecke[3]), Kohlrausch[4]), König[5]), Margewicz[6]), Strohmer[7]), Zega[8]), Lafayette und Mendel[9]). Es muß jedoch gleich im vorhinein bemerkt werden, daß die einzelnen Zahlen heute großenteils keinen besonderen wissenschaftlichen Wert besitzen, und zwar aus Gründen, auf welche unten näher eingegangen werden wird. Die unter 4, 5 und 6 angeführten Spezies gelten bei uns als ungenießbar, werden aber anderwärts (Serbien, Rußland) gegessen.

Aus den Zahlen der Tabelle zeigt sich zunächst, das die prozentische Zusammensetzung einer und derselben Spezies außerordentlichen Schwankungen unterworfen ist, falls man nicht Mißtrauen in die analytischen Werte selbst setzt (so z. B. bei 7, 14, 17, 18, 19, 23). Die Differenzen in den Zahlen sind, wie man sieht, bisweilen größer bei

1) Just, Botanischer Jahresbericht 1892, I, S. 188.

2) Ebenda 1896, I, S. 252.

3) Archiv der Pharmazie 1876, S. 133; Chem. Zentralblatt 1876, S. 986.

4) Zusammensetzung einiger eßbarer Pilze, Dissertation, Göttingen 1867.

5) Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl., II, S. 759.

6) Zopf, Die Pilze 1890, S. 121.

7) Landwirtschaftl. Versuchsstationen Wien.

8) Chemiker-Zeitung 1902, S. 10 und 1900, S. 285.

9) American journal of physiology 1, S. 225; diese Arbeit war mir leider nicht zugänglich.

Tabelle XXIII.

Abkürzungen: E. = stickstofffreie Extraktstoffe samt den Kohlehydraten; K. = Kohlehydrate.

Nr.	Spezies	Anzahl der Analysen	Wassergehalt des frischen (F) oder lufttrocknen (L) Pilzes in Prozenten	In Prozenten der Trockensubstanz							Autor
				Stickstoffhaltige Substanz (meist als Protein angeführt)	Fett	Mannit	Traubenzucker	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	
1	*Lepiota excoriata* Schaeff.	1	F 91.25	30.79	5.14		(E. 50.36)		9.37	4.34	Loesecke
2	*L. procera* Fr.	1	F 84.00	29.08	3.60		(E. 53.39)		6.93	7.00	derselbe
3	*Lactarius deliciosus* L., ganzer Pilz	1	F 88.70	27.42	6.72	(K. 19.55)		8.05	32.12	5.92	König
	Stiel	1	F 90.17	34.28	5.74	13.74	0.88	6.81	31.43	7.12	Margewicz
	Hut	1	F 89.99	38.12	7.37	12.91	1.49	4.55	27.42	8.14	derselbe
4	*L. piperatus* Pers., ganzer Pilz	4	F 85.70	44.82	7.48		(E. 17.76)		23.07	6.85	Zega
	Stiel	1	F 91.18	26.37	4.01	15.71	4.31	5.47	38.86	5.27	Margewicz
	Hut	1	F 90.17	32.21	6.91	13.47	4.17	5.81	30.30	7.13	derselbe
5	*L. torminosus* Schaeff., Stiel	1	F 90.29	35.71	4.02	12.79	2.01	3.78	35.26	6.43	derselbe
	Hut	1	F 89.83	39.14	5.34	13.14	1.98	4.10	28.93	7.37	derselbe
6	*L. controversus* Pers., Stiel	1	F 91.10	37.47	3.81	14.71	2.11	4.67	31.32	5.91	derselbe
	Hut	1	F 91.54	39.49	6.17	13.97	1.87	6.09	23.17	9.24	derselbe
7	*Armillaria mellea* Vahl., ganzer Pilz	1	F 86.00	16.26	5.21		(E. 65.25)		5.78	7.50	Loesecke
	Stiel	1	F 92.53	26.91	4.62	9.16	2.91	3.52	44.07	8.81	Margewicz
	Hut	1	F 92.80	28.16	4.92	10.74	3.18	4.50	37.58	10.92	derselbe
8	*Tricholoma Russula* Schaeff., Stiel	1	F 91.10	27.00	4.20	11.57	5.27	4.21	39.27	8.48	derselbe
	Hut	1	F 89.36	29.22	5.65	11.98	5.21	5.47	33.71	8.76	derselbe
9	*Collybia oreades* Bolt.	1	F 91.75	35.57	2.40		(E. 43.34)		8.12	10.57	Loesecke
		2	F 91.75	42.84	4.00	(K. 8.72)		25.21	9.33	9.93	König
10	*Pleurotus ulmarius* Bull.	1	F 84.06	26.26	3.20		(E. 51.63)		6.26	12.65	Loesecke
11	*Clitopilus prunulus* Scop.	1	F 89.25	38.32	1.38		(E. 37.77)		7.53	15.00	derselbe

Nr.	Spezies	Anzahl der Analysen	Wassergehalt des frischen (F) oder lufttrocknen (L) Pilzes in Prozenten	In Prozenten der Trockensubstanz: Stickstoffhaltige Substanz (meist als Protein angeführt)	Fett	Mannit	Traubenzucker	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	Autor
12	*Pholiota caperata* Pers.	1	F 90.67	20.53	2.11		(E. 59.02)		12.32	6.02	Loesecke
13	*Ph. mutabilis* Schaeff.	1	F 92.88	19.73	2.40		(E. 62.71)		8.70	6.46	derselbe
14	*Psalliota campestris* L.	1	L 17.54	20.63	1.79	4.93	7.13	52.82	7.39	5.30	Kohlrausch
		8	F 91.28 L 14.04	43.57	1.72	4.81	8.60	26.84	9.63	5.50	König
	Stiel	2	F 87.06	48.14	1.31		(E. 36.94)		7.25	6.72	Zega
	Hut	2	F 89.43	62.15	2.55		(E. 20.72)		7.38	7.09	derselbe
15	*Ps. arvensis* Schaeff.	2	F 56.56	62.93	1.53		(E. 20.01)		7.75	6.60	derselbe
16	*Coprinus comatus* Müll.	1	F 94.30	35.32	1.58		(E. 51.84)		2.63	8.61	derselbe
17	*Cantharellus cibarius* Fr.	2	F 91.91	32.26	1.85	10.13	—	31.27	13.12	11.37	König
		1	—	23.43	1.38		(E. 57.53)		9.47	8.19	Kohlrausch
	Stiel	1	F 88.23	28.35	4.72	12.17	4.13	4.16	38.04	8.43	Margewicz
	Hut	1	F 88.95	27.77	7.13	13.13	3.98	2.13	35.93	9.93	derselbe
18	*Boletus edulis* Bull.	3	F 91.30 L 12.81	41.15	1.95	6.20	5.29	31.15	6.78	7.47	König
		1	—	22.82	1.98		(E. 62.43)		6.55	6.22	Kohlrausch
		1	F 90.06	31.04	5.15		(E. 44.69)		11.58	6.39	Strohmer
	Stiel	1	F 90.06	13.75	3.96		(K. 34.95)		13.21	1.95	derselbe
	Hut	1	F 90.06	27.13	5.67		(K. 20.22)		10.88	8.29	derselbe
	Stiel	1	F 87.02	30.73	4.41	12.71	0.98	4.09	40.41	6.67	Margewicz
	Hut	1	F 86.17	43.90	6.20	14.14	1.87	3.25	22.54	8.10	derselbe
	Hymenium	1	F 88.17	48.74	7.97	10.16	2.01	3.26	19.41	8.45	derselbe
	Oberer Teil des Hutes	1	F 87.66	39.91	5.82	7.14	1.71	5.21	30.92	9.29	derselbe

19	*B. luteus* L.	2	F 92.63	20.32	3.66	(26.45)		27.13	16.55	6.10	König
	Stiel	1	F 91.07	32.57	3.80	15.37	0.18	4.43	35.99	7.46	Margewicz
	Hut	1	F 91.59	40.74	6.42	16.91	0.91	3.50	21.05	10.47	derselbe
20	*B. elegans* Schum.	1	F 91.05	21.21	1.60	(E. 64.45)			6.74	6.00	Loesecke
21	*B. bovinus* L.	1	F 91.34	17.24	4.80	(E. 63.65)			8.31	6.00	derselbe
22	*B. granulatus* L.	1	F 88.50	14.02	2.04	(E. 70.39)			7.13	6.42	derselbe
23	*B. scaber* Fr., Stiel	1	F 88.69	29.87	3.51	9.85	2.46	4.76	42.35	7.20	Margewicz
	Hut	1	F 84.03	44.99	5.90	12.75	3.28	3.38	20.56	9.14	derselbe
	Hymenium	1	F 86.55	46.98	5.81	11.46	1.99	2.12	22.89	8.75	derselbe
	Oberer Teil des Hutes	1	F 87.93	40.89	4.07	10.71	1.13	4.25	30.98	7.97	derselbe
24	*B. aurantiacus* Schaeff., Stiel	1	F 87.52	36.67	6.32	12.57	0.98	5.43	30.56	7.47	derselbe
	Hut	1	F 88.18	40.91	7.73	11.72	0.46	2.54	26.85	9.79	derselbe
	Hymenium	1	F 85.49	45.19	8.53	15.85	0.71	2.11	17.50	10.11	derselbe
	Oberer Teil des Hutes	1	F 87.79	38.27	4.79	9.93	0.99	3.05	33.72	9.25	derselbe
25	*B. subtomentosus* L., Stiel	1	F 89.83	35.38	2.36	10.94	0.48	3.78	41.23	5.83	derselbe
	Hut	1	F 88.32	39.85	5.82	12.92	1.14	3.40	28.29	8.58	derselbe
26	*Polyporus ovinus* Schaeff.	3	F 91.63	11.47	6.92	(31.18)		19.83	21.50	9.08	König
		1	F 91.00	13.34	9.60	(E. 52.54)			22.22	2.33	Loesecke
27	*Fistulina hepatica* Fr.	1	F 85.00	10.60	0.81	(E. 69.26)			13.00	6.33	derselbe
28	*Hydnum repandum* L.	3	F 92.68	24.45	4.64	(14.75)		32.65	14.07	9.42	König
29	*Clavaria botrytis* Pers.	1	F 89.35	12.32	2.80	(E. 71.80)			6.85	6.23	Loesecke
30	*Cl. flava* Fr.	1	L 21.43	24.43	2.13	(E. 56.75)			6.94	9.75	derselbe
31	*Lycoperdon bovista* L.	2	F 86.97	55.48	2.99	—	10.28	8.90	14.42	7.90	König
32	Trüffel, weiße, italienische	1	F 78.59	39.79	2.19	(E. u. Faserstoff 49.55)				8.40	derselbe
33	Trüffel, schwarze, französische	1	F 74.94	35.34	1.31	(E. u. Faserstoff 54.99)				8.33	derselbe
34	Trüffel (Durchschnitt)	7	F 77.06	33.00	2.22	(E. 28.68)			27.72	8.28	derselbe
35	Trüffel (Durchschnitt)	9	L 4.35	33.94	2.29	(E. 27.50)			27.82	8.37	derselbe
36	*Morchella conica* Pers.	3	F 90.00	33.81	1.50	9.60	0.40	36.30	8.70	9.70	derselbe
		1	L 18.23	36.25	1.52	9.65	0.48	36.93	6.20	8.97	Kohlrausch
37	*M. esculenta* Pers.	1	F 80.96	35.18	2.39	6.15	1.01	39.06	6.79	9.42	derselbe
		2	F 89.07	34.12	2.37	6.13	1.00	39.70	6.77	10.79	König
38	*Helvella esculenta* Pers.	2	F 89.50	30.19	2.00	6.47	0.94	44.28	6.76	9.33	derselbe
		1	—	26.31	2.25	5.59	0.94	44.99	6.89	9.03	Kohlrausch
39	*Gyromitra esculenta*	3	F 90.50	32.52	2.62	—	7.05	40.10	9.89	7.79	König

ein und derselben Spezies als bei verschiedenen Arten, und daher läßt sich auch vorläufig eine relative Wertung der verschiedenen Pilzspezies nicht durchführen.

1. Im allgemeinen ergibt sich, daß die frischen Pilze einen sehr hohen Wassergehalt besitzen, welcher mit Ausnahme der Trüffel über 80% liegt und bis zu 94% (16) ansteigen kann. Schon dadurch ist der Nährwert sehr nachteilig beeinflußt.

2. Dazu kommt, daß die Werte für die Proteinsubstanzen, welche in bekannter Weise aus dem Stickstoffgehalt durch Multiplikation mit $6^1/_4$ berechnet werden, viel zu hoch sind. Es sind nämlich erhebliche Mengen Stickstoff in Form anderer Verbindungen (Amidosäuren, Cholin, Chitin usw.) vorhanden, deren Nährwert gering oder überhaupt fraglich ist. Nach König[1]) kann man annehmen, daß 20—37% der Stickstoff enthaltenden Substanzen nicht eiweißartiger Natur sind. König gibt bezüglich dieser Verhältnisse folgende Tabelle[1]):

Tabelle XXIV.

Spezies	In Prozenten des Gesamtstickstoffes			
	Eiweiß-stickstoff	Stickstoff als Amido-säure	Stickstoff als Säure-amid	Ammoniak-stickstoff
Champignon (nach Böhmer)	71.4	10.8	17.57	0.23
Französische, schwarze Trüffel (nach Böhmer)	80.7	6.1	13.02	0.18
Dieselbe Art (nach Pizzi)	62.8	(zusammen 37.2)		
Weiße Trüffel (nach Pizzi)	70.9	(zusammen 29.1)		
Herrenpilz (nach Pizzi)	66.6	(zusammen 33.3)		
Dieselbe Art (nach Strohmer)	72.2	13.8	11.7	2.3
Mittel aus 17 verschiedenen Arten (nach Mörner)	71.9	(zusammen 28.1)		

Hierbei ist noch zu bemerken, daß ein Teil der Eiweißsubstanzen nur schwer bei der Verdauung ausgenützt werden kann, wie schon Saltet[2]) beim Champignon nachwies. Nach Uffelmann[3]) findet sich im selben Pilz das durch Kochen fällbare Albumin, sodann ein durch verdünnte Essigsäure fällbares, leguminähnliches Eiweiß, ferner ein nach Abscheidung der beiden genannten Stoffe durch Ammoniumsulfat fäll-

1) Bezügl. der Bestimmung dieser Zahlen siehe König, Die menschl. Nahrungs- und Genußmittel 1893, 3. Aufl., II, 15ff.

2) Archiv für Hygiene 3, S. 443 (1885).

3) Archiv für Hygiene 6, S. 105; Chem. Zentralblatt 1887, S. 370.

barer Proteinkörper, endlich auch Pepton. Frische Champignons enthalten bei einem Wassergehalt von 89—91% 2.58% Eiweiß, lufttrockene Pilze derselben Art (bei 10—13% Feuchtigkeit) 22.88%, käufliches Champignonpulver (bei 8—10% Wassergehalt) 24.3% Protein, während der Nichtproteinstickstoff beim frischen Pilz 0.094%, beim lufttrockenen 1.035% ausmacht. Nach demselben Autor enthalten frische Herrenpilze (*Boletus edulis*) 2.8%, lufttrockene Pfefferlinge (*Cantharellus cibarius*) 19.87% Protein (vgl. Tabelle XXIII). Die Ausnutzung des Proteins ist nach Verdauungsversuchen keine gute — wenigstens bei der gebräuchlichen Zubereitungsweise (74.23%). Es liegt dies großenteils daran, daß die Zellwände, infolge ihrer besonderen chemischen und vielleicht auch mechanischen Beschaffenheit bei der Zubereitung nicht zerreißen, und das eingeschlossene Eiweiß dadurch der Einwirkung der lösenden Agenzien entzogen bleibt. Feine Pulverisierung verbessert das Ausnützungsverhältnis. Uffelmann fand bei sich selbst eine Verdaulichkeit des eigentlichen Proteinstickstoffs von Champignon im Betrage von 61—71%, je nachdem der Pilz frisch, getrocknet oder gepulvert verwendet wurde.

Tabelle XXV.

Name des Pilzes	Gesamtstickstoff in Prozenten der Trockensubstanz	Hiervon in Prozenten des Gesamtstickstoffes			In Prozenten der Trockensubstanz	
		Verdaulicher Proteinstickstoff	Unverdaulicher Proteinstickstoff	Extraktstickstoff (in 80%igem Alkohol löslich)	Gesamtprotein	Unverdauliches Protein
Lepiota procera, Hut . .	6.23	48.1	20.4	31.5	29.7	7.4
Psalliota campestris L., Hut	7.38	49.3	16.0	34.7	35.9	16.7
derselbe, Stiel.	6.02	47.8	18.0	34.2	26.7	8.0
Lactarius deliciosus L. .	3.11	45.3	33.8	20.9	24.8	6.8
L. torminosus Fr.. . . .	2.52	38.1	40.0	21.9	25.4	11.8
Cantharellus cibarius Fr.	2.69	29.2	54.6	16.1	17.2	4.0
Boletus edulis Bull., Hut .	3.87	54.5	16.9	28.6	15.5	4.3
derselbe, Stiel.	3.30	53.3	20.3	26.4	15.8	5.3
B. scaber Fr., Hut. . . .	3.12	53.2	27.2	19.6	15.2	6.5
derselbe, Stiel.	2.19	45.2	28.3	26.5	17.0	9.6
B. luteus L.	2.51	27.8	42.2	30.0	10.1	3.8
Polyporus ovinus Fr. . .	1.80	27.7	46.6	26.9	12.5	6.3
Hydnum imbricatum L. .	2.55	33.3	29.8	36.9	10.3	5.0
H. repandum L.	3.52	34.9	44.0	21.1	14.3	9.3
Sparassis crispa Fr.. . .	1.18	42.9	37.4	19.7	11.1	6.8
Morchella esculenta L. . .	4.99	43.7	38.1	18.2	5.6	2.5
Lycoperdon Bovista Fr. .	8.19	38.2	22.5	29.3	8.3	5.2
Mittel . . .		41	33	26	15.7	7.0

Strohmer[1]) bestimmte die Verdaulichkeit des eigentlichen Eiweißes von *Boletus edulis* und fand, daß im Mittel 79.07% desselben nach der Stutzerschen Methode verdaut werden können; der Herrenpilz steht in dieser Beziehung noch weit hinter dem schwer ausnutzbaren schwarzen Kornbrot, von dessen Proteinsubstanz 86% verdaut werden können. A. Pizzi[2]) fand bei der Untersuchung der Trüffel folgende Zahlen:

In 100 Teilen N-haltiger Substanz:

	Lösliche, verdauliche Amidverbindungen:	Verdauliches Eiweiß:	Unverdauliches Eiweiß:
Schwarze Trüffel	37.2%	28.4%	34.4%
Weiße Trüffel	29.1 »	38.0 »	32.9 »

woraus sich ergibt, daß vom Reinprotein nur 45.4 beziehungsweise 53.6% verdaut werden. Auch die Untersuchungen Mörners[3]) ergaben für zahlreiche Pilzspezies einen geringen Verdaulichkeitsgrad der Proteinkörper. Er untersuchte die in der Tabelle XXV angeführten Pilzarten, zum Teil Hut und Stiel getrennt. Als Durchschnittsresultat ergab sich, daß von dem Gesamtstickstoff der genannten Pilze 26% auf Extraktionsstoffe, 33% auf unverdauliche stickstoffhaltige Substanzen und nur 41% auf verdauliches Eiweiß kommen. Aus den Kolonnen 5 und 6 ergibt sich, daß die Pilze im lufttrockenen Zustand (mit 16% H_2O) etwa 13.5% Proteinstoffe und 7.5% verdauliches Eiweiß enthalten, im trockenen Zustand 15.7%, resp. 8.7%. Danach würde der Nährwert der Pilze nur 0.4% von demjenigen sein, den man ihnen früher zugeschrieben hatte, und den die obenstehende Tabelle XXIII angibt; er wäre ungefähr dem der Kohlarten gleich. Die lufttrockenen Pilze mit etwa 14% Feuchtigkeit und 13.5% Proteinstoffen (im ganzen) kommen dem Weizenmehl (mit 11.8% Protein) am nächsten, wobei aber nicht zu vergessen ist, daß das Mehl durch seinen Stärkegehalt einen höheren Nährwert gewinnt; den anderen trockenen Nahrungsmitteln (Bohnen, Erbsen) stehen sie bezüglich des Eiweißgehaltes bedeutend nach. Mörner untersuchte auch, welcher Anteil der Eiweißstoffe von Pankreas, und welcher von Magensaft verdaut wird. Die Resultate sind in der Tabelle XXVI enthalten.

Die Bestimmung der Werte in der Tabelle XXVI geschah folgendermaßen: der Amid- (oder Extrakt-) Stickstoff wird erhalten, indem man 1—2 g Pilzpulver mit 50 ccm 80%igen Alkohols einige Minuten kocht, dann einige Stunden bei 60° digeriert, das nach dem Filtrieren zurück-

1) Archiv für Hygiene 5, S. 322; Chem. Zentralblatt 1887, S. 165.

2) Stazione sperimentali agrarie Italiane 16, S. 737 (1888) u. 17, S. 167 (1889).

3) Zeitschr. für physiologische Chemie 10, 503 (1886); Chem. Zentralblatt 1886, S. 809.

Tabelle XXVI.

Name des Pilzes	In Prozenten der Trockensubstanz				
	Stickstoff, durch Pankreassaft in Lösung gebracht	Stickstoff durch Magensaft gelöst	Verdaulicher Stickstoff	Unverdaulicher Stickstoff	Extraktstickstoff
Lepiota procera Scop., Hut	0.28	2.71	2.99	1.27	2.02
Psalliota campestris L., Hut . . .	0.35	3.29	3.64	1.17	2.49
Fuß	0.10	2.78	2.88	1.09	1.98
Lactarius deliciosus L.	0.21	1.20	1.41	1.05	0.60
L. torminosus Fr..	0.17	0.79	0.96	1.00	0.58
Cantharellus cibarius Fr.	0.08	0.71	0.79	1.46	0.40
Boletus edulis Bull., Hut	0.16	1.94	2.10	0.65	1.14
Fuß	0.14	1.62	1.76	0.67	0.95
B. scaber Fr., Hut	0.18	1.48	1.66	0.85	0.58
Fuß	0.12	0.87	0.99	0.62	0.48
B. luteus L.	0.22	0.48	0.70	1.06	0.74
Polyporus ovinus Fr.	0.08	0.42	0.50	0.84	0.45
Hydnum imbricatum L.	0.08	0.77	0.85	0.76	0.96
H. repandum L.	0.15	1.08	1.23	1.55	0.74
Sparassis crispa Fr.	0.09	0.37	0.46	0.40	0.21
Morchella esculenta L..	0.22	1.97	2.19	1.90	0.81
Lycoperdon Bovista L.	—	3.13	—	2.70	2.40

bleibende Pulver bei gewöhnlicher Temperatur mit 25 ccm Wasser extrahiert, die wässerige und alkoholische Lösung, sowie deren Waschflüssigkeiten gemeinsam eindampft und im Rückstand den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Der Proteinstickstoff wird aus der Differenz des Gesamtstickstoffs und des Amidstickstoffs berechnet. Zur Bestimmung des durch Pepsin verdaulichen Anteils wird $^1/_2$ g Pilzpulver mit 25 ccm Wasser gekocht, nach dem Erkalten mit 25 ccm künstlichen Magensaftes versetzt und 12—14 Stunden bei 40° digeriert. Dann filtriert man, wäscht gut aus und bestimmt im Rückstand den Stickstoffgehalt (unverdaulicher Stickstoff); im Filtrat bestimmt man den Stickstoffgehalt ebenfalls, ferner in einer eigenen Probe denjenigen des Magensaftes, aus der Differenz ergibt sich die Stickstoffmenge des verdaulichen Eiweißes. Die Pepsinlösung wird erhalten, indem man aus der Glyzerinlösung das Pepsin mit Alkohol fällt, filtriert, abpreßt und sofort in 0.4%iger Salzsäure löst. Die Konzentration des Pepsins gibt Mörner nicht an. Zur Bestimmung des dnrch Pankreassekret verdaulichen Anteils wird 1 g bereits mit Magensaft behandelten und hierauf gewaschenen Pilzpulvers mit 25 ccm Trypsinlösung und 25 ccm einer 0.01%igen Natronlauge 8—10 Stunden digeriert, worauf man mit Wasser verdünnt, filtriert,

auswäscht und in dem Filtrat den Stickstoffgehalt feststellt. Die Trypsinlösung wird erhalten, indem man den Brei von Bauchspeicheldrüsen mit Salizylsäure versetzt und in ein Glas einschließt, das 2 Zoll oberhalb des unteren Endes stark zusammengezogen ist, so daß der Saft, nicht aber der Organbrei durchfließen kann. Nach drei Wochen hat sich genügend Saft angesammelt. Derselbe wird mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und die Salizylsäure neutralisiert.

Mörner fand in 100 Teilen der stickstoffhaltigen Substanz (im Mittel von 17 Bestimmungen):

lösliche, verdauliche Amidverbindungen .	28.1 %
durch Pankreas verdauliches Protein. .	4.1 »
» Magensaft » » . .	38.8 »
unverdauliches Protein	29.0 »

Nach diesen Versuchen sind nur 59.7 % der eigentlichen Proteinsubstanz verdaut worden.

Man kann somit annehmen, daß die Pilze im frischen Zustand durchschnittlich 2—3 %, im trockenen 20—30 % Proteinkörper enthalten, während die nichtproteinartigen stickstoffhaltigen Körper etwa 5—20 % betragen; daß ferner 60—80 % der stickstoffhaltigen Substanz und 45—71 % der eigentlichen Eiweißkörper verdaulich sind.

3. Was den Fettgehalt betrifft, so ist derselbe ziemlich gering; er schwankt zwischen 0.12 % (*Fistulina hepatica*) und 0.67 % (*Lactarius deliciosus*) bei frischem, 1.3—8 % bei trockenem Material, wobei jedoch zu bemerken ist, daß bei höheren Prozentgehalten das Rohfett noch andere (z. B. harzartige Stoffe) in erheblicher Menge enthält (siehe z. B. S. 16 Nr. 5 und S. 20 Nr. 14). Im Fettgehalt stehen die Pilze nicht hinter den meisten frischen Gemüsen zurück. Doch ist zu bemerken, daß das Rohfett der Pilze nur zum Teil aus Neutralfett besteht und große Mengen freier Fettsäuren enthält (siehe das Kapitel über Fette). Insbesondere ist dies bei getrockneten Pilzen der Fall, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieser Umstand die Verdaulichkeit der Pilzfette nachteilig beeinflußt.

4. In den stickstofffreien Extraktstoffen finden sich verschiedene Kohlehydrate, aber keine Stärke. Dieser letztere Umstand setzt natürlich den Nährwert der Pilze herab, obwohl andererseits zu bemerken ist, daß andere, durch verdünnte Säuren oder Glyzerin-Diastaselösung verzuckerbare Kohlehydrate in beträchtlicher Menge vorhanden sind. So fand Strohmer[1]) im *Boletus edulis* (berechnet auf Trockensubstanz) 20.05 % Mannit, Traubenzucker und andere N-freie Extraktstoffe und 24.64 % durch Diastase verzuckerbare Kohlehydrate (als Stärke berechnet).

1) Archiv für Hygiene V, S. 322 (1886).

Ob diese Kohlehydrate der Stärke an Nährwert ebenbürtig sind, ist vorläufig noch nicht festgestellt. Von Zuckern ist Traubenzucker, besonders in ausgewachsenen oder getrockneten Pilzen, Mykose in jungen frischen Pilzen allgemein verbreitet (siehe diesbezüglich das Kapitel über die Kohlehydrate). Die Menge des ersteren beträgt in frischen Pilzen immer nur Zehntelprozente[1]), in getrockneten 0.2—10%. Auch die Menge der Mykose ist zumeist nicht groß. Hingegen findet sich Mannit besonders in getrockneten Pilzen in sehr beträchtlicher Menge.

5. Der Rohfasergehalt ist außerordentlich schwankend, wie aus der obigen Tabelle zu ersehen. Selbst bei ein und derselben Spezies ergeben sich große Differenzen (4, 7, 17). Wenn man von den äußersten Werten absieht, so schwankt der Gehalt an Rohfaser bei den frischen Pilzen etwa zwischen 0.6 und 6.4%, bei trockenen zwischen 5.8 und etwa 42%; der Gehalt der Pilze an Rohfaser ist also recht beträchtlich. Dazu kommt noch, daß die Pilzmembran (Fungin, siehe S. 123 ff.) nicht gewöhnliche Zellulose ist, sondern beträchtliche Mengen Chitin enthält. Dieser Umstand, sowie die eigentümliche Struktur des Fadengewebes sind auch die Ursache, daß bei der Zubereitung die Kochflüssigkeit nur schwer ins Innere der Zellen dringen kann, und daher die Extraktion der Gewebsstücke eine sehr unvollkommene ist.

6. Der Aschengehalt der Pilze schwankt nicht in so weiten Grenzen wie die meisten übrigen Bestandteile und beträgt bei frischem Material circa 0.48—2%, bei trockenem meist 4—10%. Die Pilzasche ist reich an Kaliumverbindungen (19—57% K_2O) und an Phosphorsäure (8—39%)[2]). Diese Tatsache beeinflußt die Bewertung der Pilze als Nahrungsmittel günstig.

Schließlich muß noch auf die Untersuchungen hingewiesen werden, welche sich auf die Verteilung der Nährstoffe in den verschiedenen Teilen des Pilzes (Stiel, Hut, Hymenium) beziehen. Wie sich aus der obigen Tabelle ergibt, ist der Hut als derjenige Teil des Pilzes anzusehen, der den größeren Nährwert hat. Die derbere Beschaffenheit des Stiels bedingt einen größeren Prozentsatz an Rohfaser und schon dadurch einen geringeren Gehalt an Nährstoffen. Auffallend ist der Unterschied bei den stickstoffhaltigen Bestandteilen, aber auch Aschengehalt und Fettmenge zeigen höhere Werte in den Hüten als in den Stielen. Bei den Extraktstoffen zeigt sich dieser Unterschied nicht, ja der Gehalt an Traubenzucker und Mannit ist sogar häufig im Stiele größer als im Hut. Besonders auffallend ist die Anreicherung der stickstoffhaltigen Substanzen im Hymenium der *Boletus*-Arten (siehe Nr. 18, 23, 24), wodurch das-

1) Siehe Tabelle VI.

2) Siehe Tabelle II.

selbe als besonders nahrhaft erscheint; der Zellstoffgehalt desselben ist auffallend geringer als der der Hutsubstanz, der Aschen- und Zuckergehalt nicht viel höher, bisweilen sogar niedriger. Nach Bourquelots Untersuchungen ist das Hymenium, speziell die Röhrenschicht der *Boletus*-Arten deshalb von geringem Nährwert, weil es sehr wenig Mannit und Kohlehydrate enthält, und er hält es deshalb für richtig, bei der Zubereitung die Röhrenschicht zu beseitigen[1]). Der von Margewicz angegebene hohe Stickstoffgehalt des Hymeniums muß aber doch gegen dieses Verfahren Bedenken erregen. Nach Strohmer (l. c.) ist auch der Stickstoff der Hutsubstanz leichter verdaulich als der des Stiels. Er fand beim Herrenpilz im Hut 5.58% N, davon 80.65% verdaulich (nach Stutzers Methode), im Stiel 2.68% N, davon 75.38% verdaulich.

Auch das Alter, der Entwicklungszustand der Pilze beeinflußt ihren Nährwert. Nach Zopf beziehen sich Loeseckes und Kohlrauschs Angaben auf erwachsene Exemplare, diejenigen von Margewicz auf junge. Vergleicht man die Proteinzahlen, so findet man die von Margewicz durchschnittlich höher als jene der beiden andern Autoren. Da jedoch nur wenige Spezies (*Boletus edulis*, *luteus*, *Cantharellus*) direkt vergleichbar sind, und die Zahlen, wie erwähnt, oft bei einer und derselben Spezies sehr differieren, so ist der Schluß, daß die jungen Pilze reicher an stickstoffhaltiger Substanz sind wie die ausgewachsenen vorläufig noch nicht hinreichend begründet. Hingegen ist sicher, daß die jungen Pilze mehr Mykose und weniger oder keine Glykose enthalten; ob die Vorgänge der Umwandlung der Kohlehydrate[2]) auf den Nährwert der Pilze übrigens einen Einfluß haben, scheint bei den relativ geringen Mengen derselben fraglich.

Als Resultat der bisher gewonnenen Kenntnisse über den Nährwert der Pilze ergibt sich somit folgendes: der hohe Stickstoffgehalt, welcher frühere Autoren (Kohlrausch, Siegel, Loesecke, Pohl und Lorinser) veranlaßte, den Nährwert der Pilze sehr hoch anzuschlagen, entspricht nicht einem gleich hohen Eiweißgehalt, da viele andere N-haltige Substanzen vorhanden sind. Ferner ist das eigentliche Eiweiß schwer verdaulich und überhaupt die Ausnutzung der Nährstoffe schwer wegen der eigentümlichen Struktur und Zusammensetzung der Zellwand. An Stelle der Stärke anderer vegetabilischer Nahrungsmittel finden sich großenteils Kohlehydrate von zweifelhaftem Nährwert. Endlich ist der Wassergehalt der frischen Pilze sehr hoch. Aus all dem folgt, daß die Pilze ein minderwertiges, schwer verdauliches Nahrungsmittel darstellen. Trotzdem erscheint es nicht gerechtfertigt, die Pilze ganz als Nahrungsmittel zu verwerfen, obwohl ihre Verwendung nicht selten infolge der Ver-

1) Siehe S. 113.

2) Siehe S. 99.

wechslung schädlicher mit genießbaren Arten zu Vergiftungen Anlaß gibt. Abgesehen davon, daß manche Arten (Trüffel, Champignon) mehr Gewürze als Nahrungmittel darstellen, muß doch zugegeben werden, daß viele Pilzspezies bei rationeller Bereitung eine, wenn auch schwer verdauliche, so doch andern Gemüsen an Nährwert gleichstehende Kost liefern können, vorausgesetzt, daß beim Sammeln die nötige Vorsicht (Ausscheiden zweifelhafter Exemplare) und bei der Bereitung die nötige Sauberkeit (Beseitigung zu nasser oder faulender Stücke, der derben Häute usw.) beobachtet wird. Für die unteren Volksschichten verdienen die Pilze, da sie als freies Gut jedermann zugänglich sind, als billiges Gemüse die größte Beachtung und werden auch in manchen Gegenden Italiens, Deutschlands, Österreichs, Rußlands und besonders Japans in ausgedehntem Maße als solches benutzt. Im getrockneten Zustand während des Winters bilden sie aber nicht nur für die ärmeren Volksschichten ein brauchbares Nahrungsmittel, sondern auch für die besser situierten Klassen eine angenehme Abwechslung in der Gemüsekost. In den Handel kommen die Pilze als Büchsenkonserven, getrocknet im ganzen, in Schnitten oder als Pulver, in Essig, Salz u. dgl. eingelegt und als Pilzextrakte. Leider ist bis heute keine Garantie geboten, daß wirklich nur Pilze der auf den Etiketten angegebenen Arten in der Ware enthalten sind. Öfters hat sich bei der Untersuchung derselben die Anwesenheit minderwertiger oder gar schädlicher Pilze herausgestellt.

Für die Zubereitung ergeben sich aus dem Gesagten folgende Grundsätze: möglichste Zerkleinerung, am besten auf der Fleischhackmaschine; anfängliche Behandlung mit kaltem Wasser, das man allmählich erwärmt; bei Hutpilzen vorzugsweise Verwendung der Hüte, welche man von der Oberhaut befreit. Getrocknete Pilze werden am besten pulverisiert, wie oben mit Wasser behandelt, und das ausgekochte Pilzpulver abgesiehen. Statt die Pilze zu trocknen, scheint es besser zu sein, sogenannte Pilzsaucen[1]) herzustellen, welche erhalten werden, wenn man frische Pilze mit NaCl mazeriert und nach einigen Tagen die abgepreßte Flüssigkeit mit Gewürzen einkocht. Nach König[2]) zeigten solche Pilzsaucen folgende Zusammensetzung:

H_2O	35.01 %	Asche	8.77 %
Stickstoffhaltige Substanz	21.43 »	Kali	5.19 »
Fett	0.60 »	Phosphorsäure	2.02 »
Kohlehydrate	39.19 »		

Liverseege[1]) erwähnt, daß in England zur Bereitung solcher Saucen Schweinelebern mitgekocht werden.

1) Chem. Zentralblatt 1904, II, S. 723, 1164.

2) Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl., II, S. 762.

21. Chemische Zusammensetzung einiger genauer untersuchter Pilzarten.

Im folgenden soll die Chemie jener 4 Pilzspezies im Zusammenhang dargestellt werden, welche bisher am gründlichsten in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht worden sind, um von dem chemischen Aufbau der Pilze ein allgemeines Bild zu gewinnen, welches durch die systematische Behandlung der einzelnen Stoffe nicht erlangt werden kann. Ein günstiges Geschick will es, daß diese 4 Arten sowohl in systematischer Beziehung wie auch hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit einander ziemlich fern stehen, und daß sie sowohl Saprophyten wie Parasiten umfassen. Dadurch sind uns gewissermaßen die Extreme gegeben, innerhalb welcher sich die andern Arten einreihen lassen. Diese 4 Arten sind: der Fliegenpilz (*Amanita muscaria* L.), der Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* Fr.), das Mutterkorn (*Claviceps purpurea* Tul.) und die Lohblüte (*Aethalium septicum* L.).

1. Der Fliegenpilz hat durch sein auffallendes Aussehen und seine Giftigkeit schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen und ist daher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[1]) gewesen, deren Resultat folgendes ist:

Wasser (etwa 87—90%).

{ Fettsäuren (frei oder als Salze): Propionsäure, Ölsäure Palmitinsäure.
  Fette, Glyzeride der Buttersäure, Ölsäure, Palmitinsäure } zus. 0.9%
  Lecithin 0.067%.

{ Cholin,
  Muskarin 0.016%,
  Pilzatropin (Muskaridin),
  Trimethylamin.

Ergosterin (wahrscheinlich zwei Körper) 0.02—0.03%.

{ Fumarsäure,
  Äpfelsäure (?),
  Leucin.

{ Mannit 0.7%,
  Kristallisierende Kohlehydrate. Traubenzucker 0.27% und Mykose 0,5% (nur im jungen Pilz),
  Amorphe Kohlehydrate, Viskosin, Mycetid und ein dextrinartiger Körper (etwa 2%),
  Fungin.

Amorphe N-haltige Körper unbekannter Natur.

---

1) Siehe das Namenregister.

Xanthin.
Peptonartige Körper,
Eiweißkörper, in Wasser lösliche; in Alkali lösliche.
Toxin.
Gelber Farbstoff,
Gerbsäure (?),
Amanitol (kampferartig),
ätherisches Öl.
Fettspaltendes Ferment,
proteolytisches Ferment,
invertierendes Ferment,
mannitbildendes Ferment (?).
Mineralbestandteile etwa 1%, und zwar Chlorkalium, phosphorsaure Tonerde, phosphorsaurer Kalk, äpfelsaures Kalzium (Aschenanalyse S. 4).

Der Fliegenpilz kann als Typus der saprophytisch auf der Erde lebenden rasch vergänglichen Pilze angesehen werden. Als charakteristisch für seine Zusammensetzung können etwa folgende Punkte hervorgehoben werden: der hohe Wassergehalt; der Reichtum des Fettes an freien Fettsäuren, deren Menge mit zunehmendem Alter größer wird; die Anwesenheit von Lecithin und ergosterinartigen Körpern; das Vorhandensein organischer und unorganischer Säuren in freiem Zustand oder in Form von Salzen; Anwesenheit von Mykose im frischen, jungen Pilz, welche beim Reifen verschwindet, während gleichzeitig Glykose und Mannit auftreten; Reichtum an amorphen, zum Teil hygroskopischen Kohlehydraten; Anwesenheit von Xanthin; Gehalt an schleimigen, stickstoffhaltigen Körpern unbekannter Natur; spärliches Vorkommen von Eiweißkörpern; Anwesenheit riechender und färbender Stoffe sowie mehrerer Fermente; Vorhandensein aliphatischer Basen der Trimethylamingruppe, davon speziell für den Fliegenpilz eigentümlich das Muskarin.

2. Der Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* Fr.) ist als medizinische Droge von Wichtigkeit gewesen und war daher von diesem Gesichtspunkt aus Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In diesem Pilz sind bisher folgende Stoffe aufgefunden worden:

Wasser, ca. 10% (lufttrocken),
zwei Kohlenwasserstoffe,
flüssiges Fett, keine Glyzeride enthaltend,
Fettsäuren der Formel $C_{14}H_{24}O_2$ und $C_{18}H_{34}O_3$,
ein Körper $C_{10}H_{16}O$ alkoholischer Natur,
Cetylalkohol,
ein Körper der Ergosteringruppe.

Oxalsäure,
Bernsteinsäure,
Fumarsäure 0.13%,
Äpfelsäure,
Weinsäure,
eine organische Säure unbekannter Natur.

Trimethylamin.

Glukose,
gummiartige Stoffe (amorphe Kohlehydrate) etwa 6.8%,
Fungin 20—30%.

Harze:

α. Harz, rot,
β. » (Agaricinsäure) 18—20%,
γ. » weiß,
δ. » »
gelbgrünes Weichwachs
} 50—70%.

Eiweiß, in Wasser löslich 0.7%, in Alkali löslich,
Asche 0.6—1.1% (Aschenanalyse S. 4).

Der Lärchenschwamm kann in seiner Zusammensetzung als der Repräsentant der auf Bäumen mehr oder weniger parasitisch lebenden Hutpilze gelten. Seine Zusammensetzung ist von der des Fliegenpilzes auffällig verschieden. Dies ist zum Teil dadurch bedingt, daß der Lärchenschwamm eine Dauerform darstellt, und daß sein Substrat ein ganz anderes ist. Als bemerkenswert wäre anzuführen, daß sein Wassergehalt (auch im frischen Zustande) verhältnismäßig geringer ist; daß sein Zellgerüst nicht aus reinem Fungin besteht, sondern noch andere, korkartige Substanzen enthält; daß das Fett keine Glyzeride, sondern wachsartige Ester höherer Alkohole, insbesondere auch ein Ergosterin enthält; daß organische Säuren in reichlicher Menge, hingegen sehr wenig basische Körper vorhanden sind; daß Mykose nicht, wohl aber Mannit, Glykose und amorphe Kohlehydrate vorkommen, daß der Gehalt an Eiweiß auch hier ein auffallend geringer ist, endlich, daß Harze in ganz außerordentlich großer Menge anwesend sind. Diese Harze bilden die eigentümlichen und spezifisch wirksamen Bestandteile des Lärchenpilzes.

3. Das Mutterkorn (*Claviceps purpurea* Tul.) hat wohl von allen Pilzen die eigentümlichste und abweichendste Zusammensetzung. Leider ist dieselbe trotz zahlreicher Arbeiten noch großenteils zweifelhaft und selbst bezüglich der wichtigsten, medizinisch wirksamen Stoffe noch nicht genügend aufgeklärt. Die folgende Tabelle wird daher noch manche Änderung und Korrektur erfahren.

Wasser 4—5%.

Fettsäuren: Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Oxysäuren als Glyzeride, Glyzerin, Ergosterin, } ca. 30%.

Milchsäure, Leucin.

Mykose 1%, Mannit, Fungin.

Sklerojodin, Sklererythrin, Fuskosklerotinsäure, Skleroxanthin, Sklerokristallin.

Methylamin, Trimethylamin, Cholin, Betain, Ergotinin (Kornutin), 0.09—0.2% (Pikrosklerotin, Ergotin, Ekbolin, Sekalintoxin, Sekalin), Hydroergotinin (Ergotoxin),

Sklerotinsäure (Skleromucin, Ergotinsäure, Sphacelinsäure), Sekalinaminosulfosäure,

Chrysotoxin, Ergochrysin, Sekalonsäure, Clavin,

Vernin,

Eiweißkörper ca. 2%.

Asche 3—9%. (Siehe S. 5.)

Das Mutterkorn ist ein prononziert parasitisches Gebilde und stellt eine Dauerform dar, welche Herbst und Winter überdauern soll[1]. Daher ist es sehr wasserarm im frischen (4—5%), etwas reicher (10%) im abgelegenen Zustand. Dies hängt auch mit dem hohen Fettgehalt zusammen. Ferner fehlen quellende, schleimige Körper, welche sonst bei Pilzen verbreitet sind und die wasserhaltende Kraft der Pflanzenteile befördern, daher kann das Mutterkorn auch in feuchter Umgebung längere Zeit, ohne zu faulen, verweilen. Die aromatischen Farbstoffe, welche vorzugsweise in den peripheren Teilen sich vorfinden, dürften, wie Dragendorff annimmt, als Antiseptika wirken. Beim längeren Liegen verändert sich aber das Mutterkorn doch. Der Fettgehalt nimmt

1) Dragendorff, pharmazeut. Zeitschr. für Rußland.

ab (von 30% im Anfang bis zu 20% nach mehreren Monaten), das Öl in den peripheren Zellen verschwindet, wie der mikroskopische Befund ergibt. Es erfolgt eine langsame Oxydation; diese greift besonders das Sklererythrin an, und zwar, wie es scheint, jenen Teil, welcher ungebunden oder in leicht löslicher Form vorliegt. Die in Wasser löslichen Partien (sowohl die direkt das Wasser färbenden, als jene, welche durch Äther aus dem Wasserextrakt für sich oder nach dem Ansäuern extrahierbar sind) nehmen ab und verschwinden, und nur die violette in Wasser unlösliche Kaliumverbindung bleibt in den peripheren Zellen. Das Innere des Mutterkorns bräunt sich infolge der Zersetzung des Fettes und des Sklererythrins. Ein Zersetzungsprodukt des letzteren ist wohl die Fuskosklerotinsäure. Durch die Abnahme des Fettes steigt die Hygroskopizität. Frisches Mutterkorn enthält 0.64—0.70% Skleromucin und 5.89—6.56% Sklerotinsäure; nach längerer Zeit steigt der Skleromucingehalt auf 3%, während die Menge der Sklerotinsäure abnimmt (auf 3%). Da die Menge des schleimigen Skleromucins wächst und dadurch die Aufnahmefähigkeit für Wasser gesteigert wird, können nun verschiedene chemische Prozesse eingreifen. Hierher gehören fermentative Vorgänge, welche die Bildung von Milchsäure bedingen. Ob sie aus Mykose entsteht, ist nicht festgestellt; jedenfalls nimmt der Gehalt an Mykose ab; doch ist es auffallend, daß sie viel länger nachweisbar bleibt wie in vielen andern, kurzlebigen Pilzen. Die Milchsäure zieht nun Basen aus andern Kombinationen an sich, die Kalziumverbindungen des Sklererythrins und Sklerojodins müssen zersetzt werden, neutrale Phosphate werden in saure verwandelt, außerdem werden zur Absättigung der sich bildenden Säuren Basen neu gebildet, indem aus den komplizierten Stickstoffverbindungen Methyl- und Trimethylamin abgespalten werden. Der ursprünglich sauer reagierende wässerige Auszug wird alkalisch. Der Gehalt an Ergotinin (Kornutin) nimmt ab, ebenso der an Sklerotinsäure (in sehr altem Material bis auf 1.5%), während das Skleromucin an Menge nicht zunimmt. Daß die erwähnten Aminbasen aus Eiweißkörpern entstehen, ist unwahrscheinlich, weil schon im frischen Mutterkorn sehr wenig Eiweiß vorhanden ist. Die Menge derselben kann 2% nicht überschreiten, wird sie vielmehr kaum erreichen, da noch ein Teil des Stickstoffs auf Ammoniak, Säureamide und Basen zu rechnen ist. Dragendorff glaubt, daß ein Teil des Eiweißes beim Austreiben der Fruchtkörper aus der Sklerotinsäure entstehen wird (?), und erinnert dabei an die Kathartinsäure. Möglicherweise findet bei dieser Zersetzung der Sklerotinsäure zu Eiweiß und Säureamiden die Abspaltung jenes Komplexes statt, welcher die giftige Wirkung der Sklerotinsäure bedingt und als Pikrosklerotin bezeichnet wird. Die Energie für diese chemischen Prozesse soll nach Dragendorff die Oxydation der Fette liefern. Es ist zu

bemerken, daß bei einigen Mutterkornsorten eine völlige Extraktion des Fettes mit Petroläther und Äther nicht möglich ist, sondern erst nach Zusatz von Weinsäure, so daß in solchen Fällen seifenartige Verbindungen vorhanden sind, welche in Wasser und Äther sich nicht lösen. Vielleicht ist dies der Anteil, der beim Ausbau der Fruchtträger zuerst verwendet wird (?), nachdem er vielleicht durch Ammoniak und ähnliche Basen zerlegt und dadurch leichter transportabel gemacht worden ist. Aber selbst wenn man bei der Erklärung auf die emulgierende Wirkung ammoniakartiger Körper verzichten will, bleibt doch die Tatsache auffällig, daß das aus altem Mutterkorn gewonnene Fett mit Wasser (selbst H_2SO_4haltigem) Emulsionen bildet, welche sich wochenlang nicht scheiden.

Die ganz besondere chemische Zusammensetzung des Mutterkorns hängt mit seiner besonderen, physiologischen Funktion zusammen. Es ist nicht wie die meisten andern Pilze ein Fruchtkörper, der seine Sporen ausstreut und dann zugrunde geht, sondern es verrichtet gewissermaßen die Funktionen eines Samens.

4. Die Lohblüte (*Aethalium septicum* L., *Fuligo varians* Somm.) wurde von Reinke und Rodewald sehr eingehend untersucht, da dieser Pilz einen membranlosen, nackten Protoplasten vorstellt, und die Kenntnis der Zusammensetzung des Protoplasmas von hervorragender Bedeutung für die Pflanzenphysiologie ist. Wenn nun auch das Protoplasma bei verschiedenen Pflanzen mehr oder weniger verschieden zusammengesetzt sein muß, so ist doch durch diese Untersuchung eine Basis für die weitere Erforschung des Protoplasmas gewonnen worden. Im *Aethalium septicum* wurde gefunden:

Wasser, im frischen Pilz 71.6%. Das luftrockene Protoplasma enthielt:

Wasser 4.8%,
Fettsäuren und zwar Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Stearinsäure, Ölsäure und andere nicht näher untersuchte Säuren als Fette 4%,
Kalksalze der Ameisen- und Essigsäure 0.42%,
Kalksalze höherer Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Ölsäure) 5.33%,
Paracholesterin 1.4%,
Lecithin 0.20%,
Kalziumoxalat 0.10%,
Asparagin und andere Amidokörper 1.00%,
Glykogen 4.73%,
Zucker 3.00%,
Guanin, Xanthin, Sarkin 0.01%,

Plastin 27.40%,
Pepsin und Myosin 1.00%,
Vitellin 5%,
Peptone und Peptonoid 4%, peptonisierendes Ferment,
Harz 1.0%,
Terpen,
Farbstoff, Glyzerin u. a. 0.18%,
Kalziumkarbonat 27.70%,
K_2HPO_4 1,21%,
Eisenphosphat 0.07%,
Mg NH_4PO_4 1.44%,
$Ca_3(PO_4)_2$ 0.91%,
NaCl 0.10%,
Ammoniumkarbonat 0.10% (Aschenanalyse S. 5),
Unbestimmte Substanzen 5%.

Die Analyse bezieht sich auf die jungen, noch nicht erstarrten Fruchtkörper. Die noch assimilierenden Plasmodien sind der analytischen Untersuchung schwer zugänglich, weil ihre dünnen netzartigen Stränge sich derart in den Lohstücken verflechten, daß sie sich von diesen in hinreichender Quantität nicht trennen lassen. Am ehesten wird es gelingen, lebenstätiges Protoplasma in Gestalt ganz junger Plasmodien und Schwärmer rein zu erhalten, indem man größere Mengen von Sporen in geeigneter Weise zur Keimung bringt. Die analytische Untersuchung der Sporen wird dadurch ungünstig beeinflußt, daß die Zellwände derselben derb und wenig durchlässig sind; eine Prüfung auf unlösliche oder kolloidale Körper ist daher fast unmöglich.

Das lebende Protoplasma sowohl der Plasmodienstränge wie der jungen Fruchtkörper reagiert deutlich alkalisch und scheidet NH_3 oder kohlensaures Ammonium aus, außerdem findet sich eine terpenartige Substanz, welche dem frischen Protoplasma einen eigentümlichen Geruch verleiht. Die Konsistenz des Protoplasten ist breiig, 67% seines Gewichts können durch starkes Pressen in Form einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.259 abgesondert werden (Hansteins Enchylema). Dieser flüssige Anteil erfüllt die Zwischenräume der Gerüstsubstanz, deren Struktur der eines Badeschwammes ähnlich ist; durch Zentrifugieren lassen sich die beiden nicht voneinander trennen. Das Enchylema gerinnt beim Erwärmen auf 58—64°, und zwar sind 7—8% lösliche Eiweißstoffe im lebenden Protoplasma enthalten. Die Sporen des *Aethalium* haben eine von derjenigen der jungen Fruchtkörper abweichende Beschaffenheit; ihre Zellwand ist von der Gerüstsubstanz (dem Plastin) verschieden; sie enthalten nur wenig freie Fettsäuren und Glyzeride, sowie Paracholesterin, sondern zumeist Kalkseifen; ameisensaurer Kalk und Asparagin

sind in relativ größerer Menge vorhanden; ferner ein eigentümlicher, in Wasser löslicher, in alkoholischer Lösung (beim Erkalten) gallertig erstarrender Körper (Kalksalz); endlich ein unlöslicher, blauschwarzer Farbstoff. Reinke, dem wir die gründliche Untersuchung des *Aethalium* verdanken, hat endlich auch noch das Substrat desselben, die bereits gebrauchte Lohe (Eichenrinde) einigermaßen untersucht. Er fand, daß der wässerige Extrakt alle zur Ernährung der Plasmodien nötigen Stoffe enthält, so daß es mindestens nicht nötig ist, in den Plasmodien ein die Zellwände lösendes Ferment anzunehmen. Die wässerige Lösung enthält sämtliche unorganischen Bestandteile, darunter Kalzium in beträchtlicher Menge, zum Teil an Essigsäure, Ameisensäure, vielleicht auch Milchsäure gebunden, ferner Kupferoxyd reduzierende zuckerartige Körper und durch Bleiessig fällbare, N-haltige Stoffe (vielleicht Peptone). Der Ätherextrakt bildet ein gelbgrünes, bei gewöhnlicher Temperatur festes Fett, welches einen Körper der Cholesteringruppe enthält. Doch scheint es für die Ernährung des *Aethaliums* bedeutungslos zu sein, da frische, noch nicht benutzte, sowie alte durch *Aethalium*-Vegetation erschöpfte Lohe fast die gleiche Menge eines gleich aussehenden Ätherextraktes lieferten. Die Substanzen, welche aus den gegerbten Häuten in die Lohe kommen, sind ihrer Menge nach wohl sehr wenig. Reinke hält es für wahrscheinlich, daß das Protoplasma von *Aethalium* nur aus assimilierten, d. h. durch die Lebenstätigkeit des Pilzes veränderten Nährstoffen besteht, und daß trotz der wahrscheinlichen Analogie und teilweisen Gleichheit in der Zusammensetzung des Protoplasmas der Eiche und der Lohblüte nur Spuren von Stoffen aus der einen Pflanze unverändert in die andere übergehen. Es ist bekannt, daß die Plasmodien erst nach einer längeren Zeit assimilierender Tätigkeit von den Lohestücken, die sie umsponnen hatten, sich lösen, auf der Oberfläche des Lohhaufens sich sammeln und zu den Protoplasten der Fruchtkörper verschmelzen. Mit der Ablösung von der Lohe erreicht die Aufnahme von Nährstoffen ihr Ende, gleichzeitig sind wohl auch jene Assimilationsvorgänge abgeschlossen, deren Produkte für die Fruchtkörperbildung notwendig sind.

22. Allgemeine Ergebnisse.

Im folgenden soll versucht werden, das Tatsachenmaterial, dessen Darstellung nunmehr beendet ist, von allgemeineren Gesichtspunkten aus zu betrachten. Natürlich stehen einem solchen Versuche verschiedene ernste Hindernisse entgegen, und zwar zunächst die Tatsache, daß im Verhältnis zu der riesigen Menge von Pilzarten nur eine sehr kleine Zahl chemisch untersucht ist, ferner daß viele von den

isolierten Verbindungen bezüglich ihrer chemischen Einheitlichkeit noch zweifelhaft, viele hinsichtlich ihrer chemischen Natur wenig oder gar nicht erforscht sind.

Die große Mannigfaltigkeit der in Pilzen vorkommenden Verbindungen erklärt sich zum Teil aus den verschiedenartigen Lebensbedingungen derselben, insbesondere aus dem Umstand, daß sie sämtlich als Saprophyten oder Parasiten leben und daher der jeweiligen Beschaffenheit des Nährbodens beziehungsweise des Wirtes physiologisch angepaßt sind, was eben in der chemischen Zusammensetzung auch zum Ausdruck kommt. Leider sind unsere chemischen Kenntnisse bezüglich der einzelnen Gruppen sehr ungleichmäßige. Gerade die in anatomischer und biologischer Hinsicht so außerordentlich mannigfaltigen Formen vieler systematisch tiefer stehenden Pilzgruppen sind sehr wenig chemisch untersucht, da es schwer, ja in manchen Fällen fast unmöglich ist, die betreffenden Objekte infolge ihrer geringen Größe oder der innigen Durchdringung mit dem Substrat rein aus dem letzteren herauszupräparieren und in solchen Mengen aufzusammeln, daß ein chemisches Studium möglich wird. Hingegen sind natürlich viele der größeren Formen (wenigstens die Fruchtkörper) genauer untersucht; doch stehen dieselben einander häufig systematisch, biologisch und daher auch chemisch nahe, so daß sich daraus für die Biochemie der Pilze im allgemeinen nur spärliche Anhaltspunkte gewinnen lassen. Vorläufig kann man vom chemischen Standpunkt etwa folgende Gruppen unterscheiden:

1. Saprophytische Humusbewohner. Sie gehören den verschiedensten systematischen Gruppen von den höchst (*Amanita*) bei zu den niederst organisierten (*Aethalium*) an. Da viele von ihnen verhältnismäßig voluminöse Fruchtkörper bilden und daher leicht in größerer Menge zu beschaffen sind, gehört diese Gruppe von Pilzen zu den chemisch best bekannten. Sie sind etwa durch folgende Angaben chemisch charakterisiert (vgl. S. 231): hoher Wassergehalt (85—94%); Menge des Zellstoffes (Fungins) meist nicht sehr groß, kleiner im Hut wie im Stiel; Fettgehalt mäßig (1—8% vom Trockengewicht); die Fette sind meist halbfest, enthalten anfangs wenig, mit zunehmendem Alter mehr freie Fettsäuren; dieser Vorgang wird durch fettspaltende Fermente bewirkt; außerdem sind stets Körper der Ergosteringruppe im freien Zustand sowie Lecithin anwesend. Von Kohlehydraten sind stets gummiartige, hygroskopische, leicht verzuckerbare Stoffe in größerer Menge vorhanden; außerdem enthalten viele Arten im jugendlichen Zustand, manche auch späterhin Mykose, welche durch ein invertierendes Ferment (Trehalase) zu Traubenzucker abgebaut wird; Mannit findet sich stets, oft sehr reichlich, allein oder neben Mykose und Glykose vor und entsteht in manchen Fällen aus den letzteren beiden Zuckern vielleicht durch ein Ferment. Schleimige,

stickstoffhaltige Körper (Viskosin) unbekannter Natur sind stets zu finden; in Wasser- und Kochsalzlösung lösliche Proteinstoffe sind nur in sehr geringer Menge vorhanden; in kleiner Menge auch Körper der Purinreihe, sowie Basen der Trimethylamingruppe (Cholin, Muskarin, Trimethylamin). Proteolytische und lipolytische Fermente sind ziemlich verbreitet, ebenso oxydierende Fermente. Der hohe Wassergehalt und der Reichtum an Fermenten hängt mit dem raschen Entwicklungsgang und der kurzen Lebensdauer dieser Pilze zusammen.

2. Koprophyten, auf faulenden tierischen Auswurfstoffen lebend, auch verschiedenen systematischen Gruppen angehörend. In chemischer Hinsicht sind sie noch wenig untersucht. Soweit man urteilen kann, stehen sie den Pilzen der vorigen Gruppen chemisch nahe; charakteristisch scheint für sie das reichliche Vorhandensein proteolytischer Fermente zu sein. Das Vorkommen von Harnstoff und Cerebrosiden deutet auf besonders geartete Assimilationsvorgänge hin. Die chemischen Vorgänge, welche sich während der rasch verlaufenden Zersetzung der *Coprinus*-Arten zu einer tintenartigen Flüssigkeit abspielen, sind noch nicht aufgeklärt.

3. Holzbewohnende Pilze, teils saprophytisch, teils parasitisch lebend von verschiedener Beschaffenheit, je nachdem sie gleich den vorigen Gruppen raschlebige Fruchtkörper bilden oder feste, lederige oder korkartige Dauerformen darstellen. Die erste Kategorie ist chemisch den vorerwähnten Gruppen ähnlich, aber durch häufige Anwesenheit von Gerbstoffen, Harzen und glykosidspaltenden Fermenten charakterisiert. Die zweite Gruppe (siehe S. 232) ist durch folgende Merkmale zu kennzeichnen: geringerer Wassergehalt; besonders geartetes Zellgerüst von lederiger oder kork- bis holzartiger Beschaffenheit; wahre Holzsubstanz ist aber bisher in solchen Pilzen nicht gefunden worden (die Farbenreaktionen des Lignins können nicht erhalten werden); die Menge des Zellgerüstes ist im Gegensatz zu den früheren Gruppen sehr beträchtlich. Fette sind nur in geringer Menge vorhanden, dieselben sind — wenigstens in manchen Fällen — keine Glyzeride, sondern wachsartige Ester; basische Körper finden sich nur spärlich oder gar nicht; Mykose ist nur selten beobachtet worden, hingegen Mannit, reduzierende Zucker und gummiartige amorphe Kohlehydrate, jedoch nur in vergleichsweise geringer Menge; auch der Gehalt an Proteinstoffen scheint meist klein zu sein. Hingegen sind Harze stets, oft in sehr beträchtlicher Menge zu finden, auch Gerbstoffe sind häufig, sowie auch glykosidspaltende Fermente. Andere Fermente sind bisher nicht beobachtet worden.

4. Pflanzenparasiten, auf verschiedenen Organen lebender Pflanzen schmarotzend. Leider besitzen wir von dieser Gruppe nur eine einzige, genauer untersuchte Art, das Mutterkorn (siehe S. 232). Daher lassen

sich vorläufig hier noch keine gemeinsamen Merkmale aufstellen, doch deutet die ganz besondere, von allen sonstigen Pilzspezies auffallend abweichende Zusammensetzung darauf hin, daß gerade das Studium dieser Pilzgruppe in chemischer Hinsicht interessante Resultate liefern könnte. Freilich ist bei der meist mikroskopischen Kleinheit der hierher gehörigen Formen die chemische Untersuchung ganz außerordentlich erschwert. Insbesondere wäre die Zusammensetzung jener Pilze, welche auf andern Pilzen schmarotzen, ein Gegenstand von biochemischem Interesse.

5. Tierparasiten, auf lebenden Tieren wohnend. Von dieser Gruppe haben wir so gut wie keine chemischen Kenntnisse. Vielleicht stehen sie den Pilzen der 2. Gruppe nahe.

Aus dem bisher Gesagten geht doch wohl das eine hervor, daß die chemische Zusammensetzung der Pilze mit der ihres Substrates korrespondiert. Wir kennen in einigen Fällen die chemischen Bestandteile des Nährbodens einigermaßen (so z. B. beim Holz, beim Humus, bei der Lohe) und sehen, daß die Pilze — wie alle ähnlich lebenden Pflanzen — von ihrem Substrat in chemischer Hinsicht in höherem Grade abhängig sind wie die grünen Pflanzen. Doch darf man nicht glauben, daß der Übergang der organischen Stoffe aus dem Wirt oder dem Substrat in dem Sinne erfolgt, daß erhebliche Mengen von Stoffen einfach unverändert übergeben, sondern es zeigt sich, daß fast alle Substanzen durch Assimilationsprozesse umgewandelt werden. In manchen Fällen ist diese Umwandlung vielleicht keine weitgehende, so z. B. bei den Gerbstoffen, den Harzen usw., aber jedenfalls sind auch dann die korrespondierenden Stoffe des Pilzes und seines Substrates nicht identisch.

Faßt man die bisher konstatierten chemischen Eigentümlichkeiten, welche allen Pilzen gemeinsam sind, zusammen, so ergibt sich etwa folgendes:

1. Die Pilzmembran besteht zum großen Teil aus Chitin oder einer dem Chitin sehr nahe verwandten Substanz (Fungin). Echte Zellulose und echte Holzsubstanz sind bisher niemals in Pilzen gefunden worden. Diese Erscheinung steht im Pflanzenreich ganz einzig da.

2. Chlorophyll fehlt stets und daher auch die Stärke. Diese Eigenschaft haben die Pilze mit vielen andern chlorophyllosen Saprophyten und Parasiten gemeinsam.

3. Kohlehydrate dextrinartiger Natur oder Glykogen sind allgemein verbreitet, wenn auch in sehr wechselnder Menge.

4. Die Fette sind meist reich an freien Fettsäuren, enthalten stets Körper der Ergosteringruppe und meist auch Lecithine.

5. Von Eiweißkörpern sind wasserlösliche meist nur in geringer Menge enthalten.

6. Basische Körper sind vielfach verbreitet; ein echtes Alkaloid ist in Pilzen nicht gefunden worden; die bisher bekannten Basen stehen meist dem Trimethylamin nahe.

7. Farbstoffe sind allgemein verbreitet.

8. Desgleichen verschiedene Fermente.

Nun liegt noch die Frage nahe, welche Stoffe spezifische oder doch besonders charakteristische Pilzprodukte sind, und diese Frage läßt sich vorläufig folgendermaßen beantworten:

1. Stoffe, welche bisher nur in Pilzen gefunden wurden, sind: zwei Kohlenwasserstoffe, die Körper der Ergosterinreihe, einige Säuren (Laktar-, Rhymovis-, Helvellasäure), zahlreiche Kohlehydrate, viele Farbstoffe, Harze (z. B. Agaricinsäure) und mehrere Basen (wie Muskarin, Ustilagin, Ergotinin usw.). Freilich muß hier auf das eingangs dieses Kapitels Gesagte nachdrücklich verwiesen werden.

2. Stoffe, welche im Pflanzenreich auch sonst, aber doch nur selten gefunden werden, sind: Mykose (Trehalose), Inosit, Volemit, Propionsäure, Methylamin, Cholin, Guanin, Xanthin, Toxine.

3. Stoffe, welche sonst nur im Tierreich gefunden werden, sind: Glykogen, Harnstoff, Sarkin, Cetylalkohol, Chitin, Cerebrosid.

Mit den ihnen systematisch nahestehenden Pflanzengruppen, den Algen und Flechten, zeigen die Pilze in chemischer Hinsicht keine Ähnlichkeit, soweit wenigstens die bisherigen Kenntnisse reichen. Wenn dies nun auch bezüglich der Algen begreiflich ist, welche als assimilierende und meist im Wasser lebende Pflanzen von den Pilzen physiologisch sehr verschieden sind, so ist es umso auffallender bei den Flechten, welche doch aus Pilzen und Algen aufgebaut sind, also weitergehende Analogien auch in chemischer Hinsicht erwarten lassen. Insbesondere ist es auffallend, daß von den zahlreichen aromatischen Stoffen, welche bisher in den Flechten gefunden worden sind, weder bei den Pilzen, noch bei den Algen einer bisher nachgewiesen worden ist.

Man hat darauf aufmerksam gemacht, daß die chemische Zusammensetzung der Pilze sich derjenigen der tierischen Organismen in manchen Punkten auffallend nähert. In der Tat scheint diese Annahme aus systematischen und biologischen Gründen beachtenswert. Inwieweit sie haltbar ist, ob sie bloß für Pilze oder vielleicht auch für höher organisierte Pflanzen von parasitischer und saprophytischer Lebensweise Geltung hat, diese Fragen zu beantworten, bleibt künftigen Forschungen überlassen.

Nachträge.

(Die Literatur ist bis Ende September 1907 berücksichtigt.)

1. Wasserstoffentwicklung findet nach Müntz bei der anaeroben Atmung des Champignons statt. Kostytschew (Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 477) bestätigt diese Beobachtung, führt sie aber auf die Anwesenheit von Bakterien zurück. Derselbe Verfasser weist durch eingehende Versuche nach, daß bei der anaeroben Atmung des genannten Pilzes keine Spur Äthylalkohol gebildet wird.

2. Zyanwasserstoff (HCN) findet sich nach Kobert (Lehrbuch der Intoxikationen II. Bd., 2. Hälfte, S. 624, 1906) im freien Zustande in *Collybia oreades* Bolt. sowie in Champignons mancher Provenienz; auch Greshoff (Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 125 u. 572) hat den Körper in vier Pilzarten gefunden.

3. Helvellasäure wirkt nach Kobert auf die roten Blutkörperchen zersetzend (hämolytisch), und zwar selbst extra corpus im Reagensglase.

4. Muskarin. In sibirischen Pilzen findet sich nach Nencki kein präformiertes Muskarin vor, sondern dasselbe bildet sich erst beim Kochen. Damit stimmt auch das toxikologische Verhalten überein, da sibirische Fliegenpilze bloß typischen Rausch, aber keine Pulsverlangsamung hervorrufen. Muskarin scheint auch in *Heboloma rimosum* Bull. und *fastibile* Pers. vorhanden zu sein, denn diese beiden Pilze zeigen deutliche Muskarinwirkung.

Bezüglich synthetischer Versuche in der Muskaringruppe sehe man die Arbeiten Schmidts (Liebigs Annalen 267 S. 249, 268 S. 143 [1891] und 337 S. 37 [1904]) nach.

5. Muskaridin ist nach Schmiedeberg neben Muskarin und Cholin im Fliegenpilz enthalten. Kobert nennt denselben Körper Pilzatropin, da er trotz seiner chemischen Verschiedenheit sehr ähnlich wie Atropin wirkt. Aus dem Basengemisch läßt sich das Muskaridin durch Ausschütteln mit Äther isolieren, da die beiden andern Basen in diesem Lösungsmittel nicht löslich sind.

6. Isocholin ($C_5H_{15}NO_2$), ein Isomeres des Cholins, findet sich nach Brieger (Ptomaine, 3. Teil) im Mutterkorn.

7. Neurin kann aus *Helvella esculenta* Pers., *infula* Schaeff. und *gigas* Krombh. gewonnen werden, wenn man die bereits etwas faul gewordenen Pilze trocknet.

8. Bestandteile des Mutterkorns.

Die Analyse der von Kobert isolierten Ergotinsäure ergab: C = 45.70%, H = 6.38%, N = 6.47% und Asche 2.50%.

Koberts Sphazelinsäure soll mit Jacobjs Sphacelotoxin identisch sein.

Die Alkaloide des Mutterkorns sind neuerdings von G. Barger und F. Carr (Chem. Zentralbl. 1907 I, S. 1435) genau untersucht worden. Die beiden Forscher geben nunmehr dem kristallisierenden Ergotinin die Formel $C_{35}H_{39}O_5N_5$ (die früher aufgestellte Formel war $C_{28}H_{32}O_4N_4$, Tanrets Formel $C_{35}H_{40}N_4O_6$). Dasselbe wird durch Extraktion des Mutterkorns mit Äther gewonnen und aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet lange Nadeln, welche bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 229° zeigen. 1 Teil Ergotinin löst sich in 292 Teilen Alkohol (bei 18°), in

1.02 Teilen Äther (bei 18°), in 77 Teilen siedenden Benzols und 52 Teilen kochenden Alkohols. In Chloroform ist die Base sehr leicht löslich. Das optische Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D^{18} = + 338°$ bei gesättigter alkoholischer Lösung (beim Kochen der Lösung nimmt das Drehungsvermögen ab), + 367° in Azetonlösung (c = 0.234), + 363° in Essigester (c = 0.167), + 396° in Chloroform (c = 0.514). Die Salze sind amorph. Das Ergotoxin (amorphes Ergotinin Tanrets, Hydroergotinin Krafts) geht beim Kochen mit Holzgeist oder Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in Ergotinin über, während umgekehrt das letztere beim Kochen mit verdünnter Phosphorsäure sich in Ergotoxin umwandelt. Das letztere besitzt die Formel $C_{35}H_{41}O_6N_5$ und wird in Form des kristallinischen Phosphates gewonnen, wenn man die Mutterlaugen des Ergotinins mit Alkohol und Phosphorsäure versetzt und die Lösung einige Zeit stehen läßt. Das Ergotoxin bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches bei 155° erweicht und bei 162—164° schmilzt, in Alkohol leicht, in Äther wenig löslich ist. Das Drehungsvermögen ist wahrscheinlich infolge von Razemisierung ein wechselndes. Das Phosphat $C_{35}H_{41}O_6N_5 . H_3PO_4 . H_2O$ bildet Nadeln aus wässerigem Alkohol, welche bei 186—187° unter Zersetzung schmelzen. 1 Teil desselben löst sich in 313 Teilen kalten und in 14 Teilen siedenden 90%igen Alkohols. Die wässerige Lösung wird leicht kolloidal und gerinnt auf Zusatz von Elektrolyten. Das salzsaure Salz $C_{35}H_{41}N_5O_6 . HCl$ kristallisiert aus Äther in Nadeln oder Platten vom Schmelzpunkt 205°, das Oxalat $(C_{35}H_{41}O_6N_5)_2 . C_2H_2O_4$ scheidet sich aus, wenn man zu einer ätherischen Lösung der Base eine alkoholische Oxalsäurelösung zufügt, so daß die Base im Überschuß bleibt. Es kristallisiert aus feuchtem Ätheralkohol in rechteckigen Platten und schmilzt bei 179°. Das saure Oxalat, $C_{35}H_{41}O_6N_5 . C_2H_2O_4$, wird erhalten, wenn man eine Lösung des Ergotoxins in Xylol mit überschüssiger 1%iger wässeriger Oxalsäurelösung schüttelt. Es kristallisiert aus Alkohol und Azeton in Prismen, welche bei 179° unter Zersetzung schmelzen. Das Ergotoxin ist giftig und zeigt die typischen Wirkungen des Mutterkorns, während das Ergotinin physiologisch unwirksam ist. Ergotoxin findet sich in den meisten pharmazeutisch benutzten Mutterkornpräparaten.

In jüngster Zeit haben Barger und Dale (Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 922) Untersuchungen veröffentlicht, welche dazu berufen scheinen, die Chemie des Mutterkorns endlich definitiv aufzuklären. Nachdem, wie oben berichtet, das Ergotinin und Ergotoxin von Barger und Carr im reinen Zustand isoliert und auf ihre physiologische Wirkung hin untersucht worden sind, ist es möglich, die von verschiedenen Autoren beschriebenen wirksamen Körper genauer zu charakterisieren. Das Ergotoxin bewirkt Ataxie, Dyspnoe, Speichelfluß, gastrointestinale Reizung und Gangrän, ist also der Träger der spezifischen Wirkungen des Mutterkorns; das Ergotinin, das Anhydrid des Ergotoxins, ist hingegen wenig oder gar nicht wirksam; eventuelle Wirkungen beruhen auf der Anwesenheit von Ergotoxin, in welches das Ergotoxin bei Gegenwart von etwas Essig- oder Phosphorsäure oder Alkali leicht übergeht.

Koberts Sphacelinsäure ist ein etwas Ergotoxin enthaltendes, nicht einheitliches, unwirksames Produkt (Kohlehydrat?).

Koberts Kornutin enthält wahrscheinlich Ergotoxin und eine andere wirksame Substanz, welche vielleicht ein Zersetzungsprodukt des Ergotoxins ist. Das Kornutin unterscheidet sich durch die Unlöslichkeit in Äther, durch die leichte Löslichkeit des Chlorhydrats in Wasser, sowie durch seine andere (strychninartige) Wirkung vom reinen Ergotoxin.

Kellers Kornutin ist durch Ergotoxin verunreinigtes Ergotinin.

Krafts Hydroergotinin ist identisch mit Ergotoxin.

Jakobjs Sekalin ist identisch mit Ergotinin.
» Chrysotoxin ist ein inaktiver, etwas Ergotoxin enthaltender Stoff.
» Sekalintoxin ist ein Gemisch von Ergotoxin und Ergotinin.
» Sphacelotoxin ist unreines Ergotoxin.

Vahlens Klavin ist ein physiologisch unwirksames Gemisch von Leucin und Asparaginsäure; doch soll es nach Vahlen noch einen stickstofffreien, nicht sauren, wirksamen Stoff enthalten.

Mutterkornpräparate, nach der englichen Pharmakopöe hergestellt, zeigen besondere physiologische Wirkungen, so daß die Anwesenheit eines zweiten aktiven Stoffes in denselben sehr wahrscheinlich ist.

9. Toxin von *Amanita phalloides* Fr. Der von Kobert als Toxalbumin angesehene Körper ist nach Abel und Ford (Chem. Zentralbl. 1907 I, S. 902) ein stickstoffhaltiges Glykosid, welches hämolytisch wirkt. Der Körper ist gegen Wärme und Säuren sehr empfindlich, weniger gegen Alkalien. Säuren spalten ihn leicht in eine Pentose, Ammoniak und Methylamin. Die Autoren nennen ihn Amanitahämolysin. Er findet sich auch in *Amanita citrina* Schaeff.

10. Hérissey (Bulletin de la société mycologique de France 15. Bd [1899]) hat die Anwesenheit eines emulsinartigen, glykosidspaltenden Fermentes noch in folgenden Pilzen nachgewiesen: *Lycogala epidendron* Fr., *Gymnosporangium clavariaeforme* Jacq. und *Sabinae* Wint., *Aecidium Ficariae* Pers., *Uromyces Ficariae* Schum., *Lactarius rufus* Scop., *Lentinus cochleatus* Pers., *Pleurotus ostreatus* Jacq., *Polyporus nummularius* B., *P. ribis* Schum., *P. resinosus* Schrad., *P. brumalis* Pers. und *picipes* Fr., *Merulius lacrimans* Wulf., *Hydnum suaveolens* Scop., *Peziza coccinea* Jacq. und *coronaria* Jacq., endlich in *Aleuria proteana* var. *sparassoides* Boud. Die Versuche wurden mit Amygdalin (wie auf S. 197 angegeben) ausgeführt, nur verwandte Hérissey direkt die zerkleinerten Pilze, und zwar je nach dem Feuchtigkeitsgehalt 0.5—5 g auf 0.2 g Amygdalin, welches in 1 %iger Lösung verwendet wurde.

11. Lipase (fettspaltendes Ferment) in *Lactarius sanguifluus* Fr. Am wirksamsten ist das Ferment aus 4 Monate alten Kulturen. Die Wirkung wächst proportional der Temperatur, das Optimum liegt bei 45°, von da an nimmt sie ab und hört bei 68° auf. Alkalizusatz wirkt selbst in geringer Menge schädlich, Säurezusatz erst bei größerer Menge. Die Gegenwart kleiner Mengen alkoholischer Phenolphtaleinlösung ist nicht hinderlich, ebensowenig wiederholtes Filtrieren durch Papier. Die Lactariuslipase wirkt nur auf Glyzeride und spaltet andere Ester nicht. Die in den *Lactarius*-Arten vorkommende Laktarsäure scheint ein Ausscheidungsprodukt zu sein (Rouge, Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 261).

12. Tyrosinase läßt sich aus *Russula delica* Vaill. nach Chodat (Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 77) gewinnen, wenn man die frischen Pilze auspreßt, mit Alkohol fällt, den entstandenen Niederschlag filtriert, wieder in Wasser löst und nochmals mit Alkohol fällt. Das Präparat gibt mit Tyrosin Rotfärbung, ebenso auch mit Peptiden, z. B. mit Glycyltyrosin. Die Reaktion ist geeignet, den enzymatischen Abbau von Eiweißkörpern zu verfolgen.

13. Zusammensetzung von *Boletus Bellini*. Dieser in Italien vorkommende und als Nahrungsmittel verwendete Pilz wurde von Chiappella (Chem. Zentralbl. 1907, I, S. 1593 und II, S. 547) untersucht, wobei (im Mittel aus 6 Analysen) folgende Zahlen gefunden wurden: H_2O 91.76%, Ätherextrakt 0.41%, Glykose 0.49%, stickstofffreie Extraktstoffe und Zellgerüst 5.34%, stickstoffhaltige Substanz 1.35%, Asche 0.65%. In der Trockensubstanz fand man 57.74% stickstofffreie Extraktstoffe und 19.35% stickstoffhaltige Substanz. Der Stickstoffgehalt der Trockensubstanz beträgt 3.09%.

Register der botanischen Namen.

Sachregister.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.